



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101489950 B

(45) 授权公告日 2013.05.08

(21) 申请号 200780026918.1

(22) 申请日 2007.07.20

(30) 优先权数据

60/832,740 2006.07.21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.01.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/016488 2007.07.20

(87) PCT申请的公布数据

W02008/011167 EN 2008.01.24

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 A·J·普齐科 R·A·纽曼

N·M·申克尔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

B01D 46/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2005/0158534 A1, 2005.07.21,

US 2005/0158534 A1, 2005.07.21,

JP 特开 2005-298285 A, 2005.10.27,

US 4994419, 1991.02.19,

JP 昭 61-423 A, 1986.01.06,

JP 特开平 11-246280 A, 1999.09.14,

审查员 吴倩

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

改进的柴油机颗粒过滤器

(57) 摘要

本发明涉及一种改进的颗粒过滤体系,其具有用于待过滤的流体的入口,该入口连接至含有过滤介质的外壳使得流体通过过滤介质,以及用于经过滤的流体流出的出口。过滤体系的改进在于过滤介质,该过滤介质由熔融的片晶晶粒的多孔陶瓷组成。在特定的具体实施方式中,多孔陶瓷为钡长石多孔陶瓷,其中钡长石晶粒具有六方形态并从 100°C 至 1000°C 表现出连续的体积热膨胀系数。

1. 一种改进的颗粒过滤体系,该体系由其中具有过滤介质的外壳和用以使得待过滤的流体通过过滤介质的入口和出口组成,其中过滤介质由多孔陶瓷组成,多孔陶瓷由熔融的片晶陶瓷晶粒组成,其中所述片晶陶瓷晶粒为片晶钡长石晶粒,并且所述片晶钡长石晶粒具有六方结晶结构和从 100°C 至 1000°C 的连续的热膨胀系数。

2. 根据权利要求 1 所述的过滤体系,其中多孔陶瓷具有最多为 6ppm/°C 的热膨胀系数。

3. 根据权利要求 2 所述的过滤体系,其中多孔陶瓷具有最多为 4ppm/°C 的热膨胀系数。

4. 根据权利要求 3 所述的过滤体系,其中多孔陶瓷具有最多 3ppm/°C 的热膨胀系数。

5. 根据权利要求 1 所述的过滤体系,其中钡长石晶粒包括至少 75 体积%的熔融的陶瓷片晶晶粒。

6. 根据上述任一项权利要求所述的过滤体系,其中熔融的片晶陶瓷晶粒由六方钡长石晶粒组成,该六方钡长石晶粒通过包括下述步骤的方法形成,

(a) 混合钡长石的前体以形成掺加物,

(b) 在含有四氟化硅的气氛下加热掺加物以形成含氟中间体,和

(c) 随后在不含氟的气氛中加热含氟中间体以形成六方钡长石陶瓷。

7. 根据权利要求 6 所述的过滤体系,其中四氟化硅作为独立气体提供。

8. 根据权利要求 6 所述的过滤体系,其中四氟化硅由前体化合物分解提供。

9. 根据权利要求 6 所述的过滤体系,其中钡长石陶瓷具有至少 30% 的孔隙率。

10. 根据权利要求 9 所述的过滤体系,其中钡长石陶瓷具有至少 50% 的孔隙率。

11. 根据权利要求 10 所述的过滤体系,其中孔隙率为至少 60%。

## 改进的柴油机颗粒过滤器

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2006 年 7 月 21 日提出的美国临时申请号 60/831,740 的权益。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及颗粒过滤器,如柴油机颗粒过滤器。

### 背景技术

[0004] 由于空气质量标准变得更加严格,已有相当的努力集中在最小化柴油机发动机排气中排放的颗粒物。一种潜在的解决方法是在柴油机发动机的排气体系中插入颗粒捕集器。

[0005] 如美国专利号 4,276,071、4,329,162 和 4,857,089,和 5,098,455 所描述的蜂窝状陶瓷壁流通过过滤器已成为优选类型的颗粒捕集器。这些蜂窝过滤器通过挤出糊剂制造,该糊剂由水、粘结剂和陶瓷粉末(例如,粘土、滑石、莫来石、二氧化硅、碳化硅和氧化铝)组成,其通过例如,堇青石焙烧形成。通常,为柴油机颗粒过滤器选择的材料已为堇青石、碳化硅和莫来石。然而,这些中间的每种都有一个或多个问题。

[0006] 在制造陶瓷蜂窝中,粘土、水可溶的粘结剂或其组合通常用于制造足够塑性的糊剂以形成挤出的可用蜂窝。在挤出糊剂后,对蜂窝干燥、去粘结剂、和烧结以形成蜂窝。将蜂窝加热至烧结或使得陶瓷颗粒或晶粒熔融在一起。

[0007] 尽管堇青石由于其低热膨胀系数具有优良的耐热震性,但其由于使用温度低而受害,当在柴油机发动机运行过程中通过燃烧除去煤烟时,该损害可能超负荷(exceeded)。此外,由于其为烧结工艺的结果,堇青石具有曲折的多孔性(tortuous porosity),这导致压降大(high pressure drop),和限制可以存在的负载。

[0008] 另一方面,碳化硅具有良好的强度和耐高温性,但由于与堇青石具有类似的多孔性,也由于压降大受到损害。碳化硅也要求其具有良好的高温性能以在不存在粘土粘结剂的条件制造,因为这样制造成为大部件是困难的,要求更小的挤出的部件,待将其分割然后组装成为更大的过滤器。最后,即使碳化硅当温度变化速率不是太大时由于其良好的热传导性具有较好的耐热震性,由于其更高的热膨胀系数,在快速温度变化下仍然容易失败。

[0009] 尽管莫来石表现出良好的耐高温性、压降小(low pressure drops)、高煤烟截留效率,其也具有高热膨胀系数,在某些应用中也可能是成问题的。

[0010] 因此,将需要提供一种制造壁流捕集器的方法,例如,避免现有技术(如上述的那些之一)的一个或多个问题的方法。

[0011] 发明概述

[0012] 第一发明涉及改进的颗粒过滤体系,该体系由其中具有过滤介质的外壳和用以使得待过滤的流体通过过滤介质的入口和出口组成,其中过滤介质由多孔陶瓷组成,多孔陶瓷由熔融的片晶陶瓷晶粒组成。本发明特别适用于从内燃发动机排气流(例如,柴油机)除去煤烟颗粒。

[0013] 本发明的第二方面涉及一种方法,其特别适用于制造优选的过滤介质,该过滤介质由用于本发明的第一方面的熔融的六方钡长石晶粒组成,该方法包括,

[0014] (a) 混合钡长石的前体以形成掺加物

[0015] (b) 在含有四氟化硅的气氛下的加热过程中加热掺加物一段时间,以形成含氟中间体

[0016] (c) 在基本不含氟的气氛中加热含氟中间体以形成过滤介质,该过滤介质由熔融的六方钡长石晶粒组成。令人惊讶地,通过该本发明的第二方面所述的方法制造的钡长石可制备不对称晶粒状钡长石陶瓷,其在约 300°C 不表现出不连续的体积变化,这是由于低温相变,与钡长石的低温稳定单斜晶相转变为高温稳定的六方相有关。

[0017] 本发明的第三方面涉及改进的钡长石陶瓷,其由熔融的钡长石陶瓷晶粒组成,其中钡长石陶瓷具有在 100°C 至 1000°C 之间连续的热膨胀系数。连续的意味着没有由钡长石晶粒相变引起的突然的体积变化。据信,该连续的膨胀可能是由于钡长石晶粒具有迄今为止未知的缺陷结构而妨碍了通常在 300°C 左右发生的相变。

## 附图说明

[0018] 图 1 为本发明的钡长石过滤介质的扫描电子显微镜图。

[0019] 发明详述

[0020] 对于本发明的第一方面,过滤体系可具有任意适合的入口、外壳、和出口,如本领域公知的那些,如美国专利申请 2004/0116276、2004/0001782 和美国专利号 4,828,807、4,902,487 和英国专利号 1,014,498 中描述的用于柴油机排气过滤的那些。

[0021] 过滤体系的过滤介质由熔融的片晶晶粒的多孔陶瓷组成。多孔陶瓷的陶瓷晶粒相互熔融以形成过滤介质。“熔融的”意味着晶粒通过陶瓷粘结(例如通过烧结)粘结在一起(bonded together)。例如,晶粒之间的晶粒边界由陶瓷(如玻璃)组成。

[0022] 过滤介质是多孔的(亦即,多孔陶瓷)。由于片晶陶瓷晶粒的独特结构,多孔过滤介质可具有适用于催化的柴油机煤烟过滤的强度,而同时具有以体积计至少约 40% 的孔隙率。优选地,以过滤介质的体积计,孔隙率为至少约 50%,更优选至少约 60%,最优选至少约 65%,至通常最大为约 85%。

[0023] 也优选孔隙率基本全为开孔孔隙率(open porosity)。开孔孔隙率为液体或气体可进入(亦即,可被液体或气体渗透)的孔隙率。也就是说,开孔孔隙率未被封闭或捕集。优选地,该开孔孔隙率在载体中连续地互相连接,其通常发生在片晶晶粒无规取向时。在本文中“基本全为”意味着催化剂载体在催化剂载体孔隙率总量中含有最多约 5% 的闭孔孔隙率。优选地,闭孔孔隙率的量最多约为痕量。优选地,大部分闭孔孔隙率由单个晶粒内部的孔组成(亦即,不为由多于一个晶粒的表面界定的孔)。开孔和闭孔孔隙率可通过合适的方法测量,如本领域公知的那些。

[0024] 对涉及热循环如柴油机排气过滤的应用,多孔陶瓷在使用的温度(如 0-1000°C)下所需地具有最多为 8ppm/°C 的低体积热膨胀系数(ppm = 份数/百万)。优选最大体积热膨胀系数为最多 6ppm/°C,更优选为最多 4ppm/°C 和最优选为最多 3ppm/°C。

[0025] 类似地,体积热膨胀系数在应用的使用温度下优选为连续的。例证地,从 100°C -1000°C,柴油机颗粒过滤所需地具有连续的体积热膨胀系数。重申的是,连续的意味

着膨胀系数不经历例如由结晶结构变化引起的阶跃变化（不连续）。

[0026] 片晶晶粒意为具有最大（例如，长度）尺寸、在最大尺寸大小的至少 0.7 倍以内的最大尺寸（例如，宽度）、和最多为最大尺寸的 0.2 倍的最小（例如，厚度）尺寸正交的尺寸的晶粒。例证地，六方片晶（具有薄的厚度的对称六方面）晶粒具有在六方面从点到点的最大（长度）尺寸 D，在面上与长度尺寸正交的宽度尺寸（宽度）0.866D，和厚度（与长度和宽度正交的尺寸，最多为最大尺寸（长度）的约 0.2 倍）。优选厚度为长度的最多约 0.15 倍，最优选为长度的最多约 0.1 倍。片晶晶粒的面（位于长度和宽度的平面的面积）可具有任意不规则或规则、对称或不对称的形状，以使得其为上述的片晶晶粒。优选地，面的形状本质上为六方。

[0027] 片晶陶瓷晶粒长度尺寸通常为至少约 1 微米至最多约 2 毫米。优选长度为至少约 10 微米，更优选至少约 20 微米，最优选至少约 100 微米，至优选最多约 1.5 毫米，更优选最多约 1mm，最优选最多约 500 微米。

[0028] 陶瓷晶粒可为任意有用的陶瓷组合物。通常，陶瓷晶粒为氧化物。优选地，陶瓷为硅铝酸盐。特别优选的硅铝酸盐是钡长石，其为具有通式  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  的含有钡的硅铝酸盐。需要理解多孔陶瓷可由具有不同化学组成和结晶相的陶瓷晶粒组成。例如，多孔陶瓷可具有钡长石晶粒和其他晶粒如铝酸盐。最优选地，陶瓷晶粒基本为钡长石晶粒。基本意为，至少约 50 体积%的陶瓷晶粒由钡长石组合物组成。优选过滤介质中钡长石晶粒的量为以体积计至少约 75%，更优选至少约 90%，最优选至少约 95%。在最优选的具体实施方式中，基本所有晶粒为钡长石晶粒。晶粒的类型可通过任意合适的方法测定，如电子衍射、X-射线衍射和能量色散谱仪。

[0029] 过滤介质可具有催化剂以减少气体污染物，或帮助截留的颗粒燃烧以再生过滤介质，这在柴油机排气中常见。催化剂可为任意用于颗粒应用的，例如，本领域公知的用于内燃排气催化的那些。可能有用的催化的例子如下述段落所述。

[0030] 第一例示的催化剂是直接地结合 - 金属 (bound-metal) 催化剂，如贵金属、碱金属、及其组合。贵金属催化剂的例子包括铂、铑、钯、钇、铈、银及其合金。碱金属催化剂的例子包括铜、铬、铁、钴、镍、锌、镁、钒、钛、钨及其组合。金属催化剂，优选地以金属的形式，但也可以无机化合物的形式存在，如氧化物、氮化物和碳化物，或作为多孔催化剂载体的陶瓷晶粒内的缺陷结构。金属可以任意适合的方法应用，如本领域公知的那些。例如，金属催化剂可通过化学气相沉积应用。

[0031] 第二例示的催化剂为并入前述催化剂蜂窝陶瓷晶粒的晶格结构的一种催化剂。例如，元素可为 Ce、Zr、La、Mg、Ca、前述段落所述的金属元素或其组合。可将这些元素以任意合适的方式（如本领域公知的那些）并入。

[0032] 第三例示的催化剂为在其上沉积有金属的陶瓷颗粒的组合。这些通常被称为修补基面涂层 (wash-coat)。通常，修补基面涂层由微米 - 尺寸的陶瓷颗粒，如其上沉积有金属的沸石、硅铝酸盐、二氧化硅、二氧化铈、氧化锆、氧化钡、碳酸钡和氧化铝颗粒构成。对于直接沉积的金属，金属可为任意前述的。特别优选的修补基面涂层催化剂涂层是由其上具有贵金属的氧化铝颗粒组成的一种。需要理解修补基面涂层可由多于一种的金属氧化物组成，如含有锆、钡、镧、镁和铈中的至少一种的氧化物的氧化铝。

[0033] 第四例示的催化剂为钙钛矿 - 型催化剂，包括金属氧化物组合物，如 Golden 在美

国专利号 5,939,354 中描述的那些。

[0034] 第五例示的催化剂为通过在 300°C 至 3000°C 煅烧形成和沉积在催化剂载体上的一种,包括下述的组合物 (a) 含有至少一种金属盐的水性盐溶液和 (b) 两亲的含有环氧乙烷的共聚物,其中共聚物的平均分子量大于 400,环氧乙烷含量为 5 至 90%,HLB 在 -15 至 15 之间,如 Gruenbauer 等人在 PCT 专利申请号 W099/18809 中所述。此外,催化剂也可为如美国专利号 5,698,483 和 PCT 专利申请号 W099/03627 所述的一种。

[0035] 重申的是,本发明的优选具体实施方式是,当多孔陶瓷是钡长石时,其中钡长石陶瓷具有在 100°C 至 1000°C 之间连续的体积热膨胀系数。已发现该钡长石可通过包括下述的方法制造钡长石得到,

[0036] (a) 混合钡长石前体以形成掺加物,

[0037] (b) 在含有四氟化硅的气氛下的加热过程中加热掺加物一段时间,以形成含氟中间体,和

[0038] (c) 然后在基本不含氟的气氛中加热含氟中间体以形成六方钡长石陶瓷。

[0039] 前体可为用以制造钡长石的合适比例的金属或金属化合物的任意组合,如氧化物、碳酸盐、乙酸盐、氟化物、和硅酸盐 (silicate)。优选前体为金属氧化物、碳酸盐或其组合。在优选的具体实施方式中,前体为碳酸钡、二氧化硅和氧化铝。

[0040] 混合可为任意合适的用以形成掺加物的方法,如本领域公知的那些。

[0041] 如果需要,可使用例如公知的方法和添加剂通过任意合适的方法将掺加物成型为多孔形状。例子包括注塑、挤出、等静压成型 (isostatic pressing)、注浆成型、辊压 (roll compaction) 和带铸 (tape casting)。这些中的每一个均在 Introduction to the Principles of Ceramic Processing, J. Reed, 20 和 21 章, Wiley Interscience, 1988 中有更详细的描述。

[0042] 可将掺加物加热至某一温度一段足以将掺加物中的前体化合物转化为含氟中间体的时间 (中间体加热) 然后冷却和随后加热 (最终加热) 以形成六方钡长石陶瓷。优选地,中间体加热随后最终加热,而不在同一加热炉中冷却。加热过程也可在中间体和最终加热之间循环。通常,中间体相为氧化铝、钡长石和多种 Ba-Al-F 相,其在随后加热时通常转化为更多钡长石、 $BaAl_2O_4$  和  $BaAl_{12}O_{19}$  和余量的氧化铝。也可能,取决于起始组合物和工艺条件,单斜晶钡长石存在的量为最多 10 体积%,但单斜晶钡长石的存在不优选。

[0043] 通常,中间体加热至 500°C 到 1100°C 的温度。优选中间体加热温度为至少 550°C,更优选至少 650°C,最优选至少 725°C,至优选最多 1100°C,更优选最多 1000°C,最优选最多 950°C。在温度下的时间可为任意足以形成中间体的时间量。通常,在温度下的时间为 2 分钟至 4 天。更优选,在温度下的时间为至少 5、10、20 ;30、45 分钟和 60 分钟。更优选,在温度下的时间为最多约 2 天、1 天、12 小时、6 小时、4 小时和 3 小时。

[0044] 中间体加热过程中的气体压力可为任意合适的,但,通常由于实践原因小于 10 个大气压,优选小于 2 个大气压至通常为至少约 50 托,优选至少约 100 托,更优选至少约 200 托和最优选至少约 400 托。

[0045] 可在中间体加热过程中通过使气体流入加热炉提供四氟化硅,或可以以与美国专利号 4,910,172 所述近似的方式,从含有氟的前体化合物 (如  $AlF_3$ ) 分解随后与含 Si 的前体化合物 (例如  $SiO_2$ ) 反应产生。优选地,以分离的气体提供四氟化硅。四氟化硅可单独

提供或与不影响中间体形成的其他气体组合提供。合适的其他气体包括稀有气体、氧气和氮气。优选四氟化硅作为流动气体提供,与气体的静态增压相反。

[0046] 在中间体加热过程中,气氛可为惰性以起始(例如氮气)或真空直至至少 500°C(此时优选引入含氟气体)。在加热至中间体温度的过程中,可除去有机化合物和水(其可能已用于成型掺杂物)。这些也可在独立的加热步骤中除去,该步骤为本领域常见的,描述于 Introduction to the Principles of Ceramic Processing, J. Reed, Wiley Interscience, 1988 中。

[0047] 最终加热温度可为任意合适的温度,取决于,例如,变量如使用的前体和中间体加热条件。通常,最终加热温度为至少 1000°C 至最多 1700°C。优选最终温度为至少 1050°C,更优选至少 1075°C 和最优选至少 1100°C 至优选最多 1600°C,更优选最多 1550°C,和最优选最多 1500°C。

[0048] 气氛不含氟至在最终加热过程中除去氟以形成钡长石陶瓷所必须的程度。亦即,不含氟并不意味着绝对没有氟存在,因为由于含氟中间体形成钡长石陶瓷,自然有某些氟存在,但提供的气氛不特意含有氟。不限制至绝对量,通常提供的气体中氟的量为最多约 1000ppm。更优选气体中氟的量为最多约 500ppm, 250ppm, 100ppm, 50ppm, 25ppm, 10ppm 和最优选不可测得的氟量(亦即,对所有实践目的为 0)。气氛可为真空、干或湿空气、氮气或惰性气体如稀有气体。优选气氛为环境或湿空气。也优选气氛为流动气体或从真空循环然后用气体回填的一种。

[0049] 在最终加热温度下的时间可为任意如对中间体加热所述。

[0050] 还可用于本发明的过滤体系的过滤介质的钡长石多孔陶瓷,也可用于其他使用多孔陶瓷的应用,如用于浸润金属或塑料以制造复合材料的基体,液体过滤、绝缘等等。

[0051] 实施例

[0052] 实施例 1

[0053] 将 60 重量份的 kappa 氧化铝 6-15 微米粉末 (Selecto Scientific, Georgia) 与 40 重量份的碳酸钡 (99.8%, 1 微米粉末 (Alpha Aesar, WardHill, MA)) 混合,压制成丸粒并在 600/500 托  $\text{SiF}_4$  压力下在石英反应器中加热约 4 小时。在  $\text{SiF}_4$  下加热之后存在的(中间体)相为钡长石、氧化铝和 Ba-Al-F 相。然后将样品在空气中在 1400°C 热处理 2 小时。以重量计,所得组合物由 65.8% 六方钡长石、3.4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、4.9%  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  和 25.9%  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  构成。未检测到单斜晶钡长石。微结构几乎全部为盘-状,这暗示着两个主相-钡长石和钡铝酸盐均为片晶形式。这些片晶通常直径为 30-50 微米,厚度为 1-5 微米。最终六方钡长石陶瓷由熔融的片晶晶粒组成,如图 1 所示,其为约 60% 多孔的,平均孔尺寸为约 10 微米。

[0054] 实施例 2

[0055] 将 Kappa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、碳酸钡、二氧化硅 99.5%、2 微米粉末 (Alpha Aesar) 混合在一起形成混合物。在该混合物中,Al/Si 的比例为 3 : 1。碳酸钡的量为总混合物的 30 重量%。将混合物压制成丸粒并在 500/600 托  $\text{SiF}_4$  压力下反应约 4 小时,然后在空气中在 1400°C 热处理 2 小时。以重量计,熔融的片晶陶瓷 (63% 孔隙率) 具有约 70% 的六方钡长石和 30% 未反应的  $\alpha$  氧化铝。主体 (body) 在 300°C 表现出缺乏连续性的热膨胀。热膨胀系数为 4.2 (在 200°C)、4.5 (在 500°C) 和 5.5 (在 1000°C)  $\times 10^{-6}$  ppm/°C。

[0056] 实施例 3

[0057] 将 Kappa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、碳酸钡和二氧化硅混合在一起形成混合物。在该混合物中,Al/Si 的比例为 3 : 1。碳酸钡的量为总混合物的 40 重量%。混合如实施例 2 中所述进行。完毕之后,孔隙率为约 60-62%,强度为约 17MPa(4-点弯曲测试 ASTM C1421-99) 和模量为约 23GPa (ASTM C1259-94)。以重量计,主体由 27%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、69% 六方钡长石和 3% 的  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  构成。

[0058] 进行热循环以测定该样品的抗热震性。使得该实施例的组合物的 4-点弯曲样品条经受 10 次加热和冷却循环,该循环从 200°C 至 500°C 并再次返回,加热和冷却速率为 10°C / 分钟。在 10 个循环之后打断这些样品条显示,与未经受加热和冷却循环的样品条相比,无模量的统计学上显著的强度减小或变化。

[0059] 下述权利要求,即使它们不是明确的互相从属,任一项权利要求与任一项或更多权利要求所述的具体实施方案的任意组合是本发明所预期的。





图 1