



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102171162 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 200880131335. X

(22) 申请日 2008. 09. 30

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2011. 03. 29

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/IT2008/000623 2008. 09. 30

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02010/038245 EN 2010. 04. 08

(73) 专利权人 倍耐力 & C. ECO 技术股份公司  
地址 意大利米兰

(72) 发明人 T·阿姆布罗斯尼 A·辛希克拉

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.  
C04B 35/565 (2006. 01)  
C04B 37/00 (2006. 01)  
C04B 38/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1934054 A, 2007. 03. 21, 说明书第 12 页  
第 1 段 - 第 15 页最后 1 段, 第 15 页实施例部分,  
第 16 页表 1, 第 17 页第 1 - 最后 1 行.

审查员 栾奇

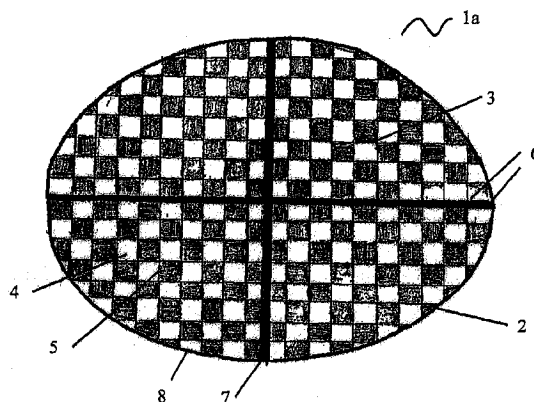
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

用于尾气净化的蜂窝结构体

(57) 摘要

本发明涉及一种蜂窝结构体及其制造方法。制造方法包括以下步骤:(i) 提供大量的碳化硅蜂窝片段,各具有孔结构和至少一个外壁,(ii) 使所述蜂窝片段经受氧化热处理以在所述至少一个外壁上形成硅氧化物表面层,以及(iii) 在基本上不存在有机粘结剂的情况下通过插入包含一种或多种碳化硅粉末、一种或多种陶瓷纤维和一种或多种无机粘结剂的混合物的密封材料粘合所述大量氧化蜂窝片段以形成所述蜂窝结构体。



1. 一种用于制造蜂窝结构体 (1a, 1b) 的方法, 包括以下步骤:
  - (i) 提供大量的碳化硅蜂窝片段 (2), 各具有孔结构 (3) 和至少一个外壁 (6),
  - (ii) 使所述蜂窝片段 (2) 经受氧化热处理以在所述至少一个外壁 (6) 上形成硅氧化物表面层, 以及
  - (iii) 在基本上不存在有机粘结剂的情况下通过插入包含一种或多种碳化硅粉末、一种或多种陶瓷纤维和一种或多种无机粘结剂的混合物的密封材料粘合所述大量氧化蜂窝片段 (2) 以形成所述蜂窝结构体 (1a, 1b)。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述步骤 (i) 包括步骤 (a) 混合一种或多种碳化硅粉末, 一种或多种有机粘结剂, 一种或多种分散剂和一种或多种溶剂以形成起始糊剂, (b) 挤出起始糊剂以形成蜂窝结构坯体, (c) 在 1, 500 到 3, 000°C 的温度下在无氧气氛中烧结蜂窝结构坯体。
3. 根据之前任一项权利要求的方法, 其中所述步骤 (ii) 包括步骤 (d) 在含氧气氛中在 500°C 至 1, 400°C 的温度下热处理蜂窝片段 1 至 15 小时。
4. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述热处理步骤 (d) 是在 600°C 至 1, 300°C 的温度下进行的。
5. 根据权利要求 4 的方法, 其中所述热处理步骤 (d) 是在 700°C 至 1, 200°C 的温度下进行的。
6. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述步骤 (iii) 包括以下步骤: (e) 用所述密封材料在至少一个外壁上施加密封层, (f) 连接至少两个所述蜂窝片段的外壁以插入所述密封层, 和 (g) 固化所述连接的蜂窝片段。
7. 根据之前任一项权利要求的方法, 其中所述硅氧化物层具有 0. 001  $\mu\text{m}$  至 10  $\mu\text{m}$  的厚度。
8. 根据之前任一项权利要求的方法, 其中所述硅氧化物选自自由无定形的和结晶的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$  和其混合物组成的组。
9. 根据之前任一项从属于权利要求 2 的权利要求的方法, 其中将所述蜂窝结构坯体干燥以除去溶剂和去粘结以除去有机化合物。
10. 根据之前任一项权利要求的方法, 其中所述蜂窝结构体包括 2 至 10 个蜂窝片段。
11. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述蜂窝结构体包括 4 至 8 个蜂窝片段。
12. 根据之前任一项权利要求的方法, 其中将涂层施加到所述蜂窝结构体的外围部分上。
13. 根据之前任一项权利要求的方法, 其中所述密封材料具有低于 200Pa. s 的粘度值。
14. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述密封材料具有在 100 至 180Pa. s 范围内的粘度值。
15. 一种蜂窝结构体 (1a, 1b), 包括大量的碳化硅蜂窝片段 (2), 各具有孔结构 (3) 和至少一个外壁 (6), 其中所述蜂窝片段 (2) 在外壁 (6) 上通过插入与形成在所述外壁 (6) 上的硅氧化物表面层联合的密封层 (7) 彼此粘合, 其中所述密封层 (7) 包括密封材料, 所述密封材料包含一种或多种碳化硅粉末、一种或多种选自自由碱金属和碱土金属硅酸盐纤维组成的组的陶瓷纤维和一种或多种无机粘结剂的混合物, 其中所述密封材料基本上不含有有机粘结剂。

16. 根据权利要求 15 的蜂窝结构体,其中所述硅氧化物层具有  $0.001\ \mu\text{m}$  至  $10\ \mu\text{m}$  的厚度。

17. 根据权利要求 15 至 16 的任一项的蜂窝结构体,其中所述硅氧化物选自自由无定形的和结晶的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$  和其混合物组成的组。

18. 根据权利要求 15 至 17 的任一项的蜂窝结构体,其中所述蜂窝结构体 (1a, 1b) 包括 2 至 10 个碳化硅蜂窝片段 (2)。

19. 根据权利要求 18 的蜂窝结构体,其中所述蜂窝结构体 (1a, 1b) 包括 4 至 8 个碳化硅蜂窝片段 (2)。

20. 根据权利要求 15 至 19 的任一项的蜂窝结构体,其中涂层 (9) 施加于所述蜂窝结构体 (1a, 1b) 的外围部分 (8) 上。

21. 根据权利要求 15 至 20 的任一项的蜂窝结构体,其中所述碳化硅粉末具有低于  $10\ \mu\text{m}$  的平均粒径。

22. 根据权利要求 15 至 21 的任一项的蜂窝结构体,其中所述碳化硅粉末的存在量是 20% 至 80%, 以所述密封材料的重量计。

23. 根据权利要求 15 至 22 的任一项的蜂窝结构体,其中所述陶瓷纤维的存在量是 5% 至 50%, 以所述密封材料的重量计。

24. 根据权利要求 15 至 23 的任一项的蜂窝结构体,其中所述无机粘结剂选自自由氧化铝溶胶、二氧化硅溶胶、二氧化钛溶胶、水玻璃和其混合物组成的组。

25. 根据权利要求 15 至 24 的任一项的蜂窝结构体,其中所述无机粘结剂的存在量是 1% 至 20%, 以所述密封材料的重量计。

26. 根据权利要求 15 至 25 的任一项的蜂窝结构体,其中所述密封层 (7) 具有 0.1 到 8mm 的厚度。

## 用于尾气净化的蜂窝结构体

[0001] 发明的技术领域

[0002] 本发明涉及一种蜂窝结构体,包括蜂窝片段和密封材料层,更尤其涉及一种适用于车辆释放的尾气的颗粒过滤器中的蜂窝结构体。

[0003] 发明背景

[0004] 术语“尾气”意味着一种废气,其作为燃料的燃烧结果产生,所述燃料例如汽油/石油、柴油、燃料油或煤。世界上日益增加的发电厂、工业过程装置以及机动车辆的普及,迫切地导致需要研究可能的减少尾气对环境和人的不良影响的解决方法。

[0005] 实际上虽然绝大部分的尾气是相对无害的氮、水蒸气(除了为纯碳燃料而制的)和二氧化碳(除氢作为燃料以外),其相对少部分是由不受欢迎的有毒物质形成的,例如一氧化碳、烃、氮的氧化物、部分未燃燃料以及颗粒物质。

[0006] 一般而言术语“颗粒物质”(简称为“PM”)意味着悬浮在气体中的固体或液体颗粒。在尾气中,例如柴油机产生的尾气,PM 的主要部份由非常小的颗粒组成,所述颗粒主要地由不纯的碳粒子(在行业中也被认为是“烟灰”)组成。因为其小尺寸,所述颗粒当吸入时可能容易地深深穿透进入肺中。这些颗粒的粗糙表面使其容易在环境中和其它毒素相结合,因此增加了吸入的颗粒的危险。在最近使用广泛的用粗柴油作为燃料的柴油机或直接-注入型汽油发动机中,PM 的排放量变大。

[0007] 一种除去(或至少减少)由燃料燃烧产生的尾气的 PM 排放的解决方法,例如在车用发动机中,是通过利用颗粒过滤器。考虑到由柴油机产生的尾气,在这种情况下被称作柴油机颗粒过滤器(DPF)的颗粒过滤器是一种布置在柴油机的尾气排放路径中的装置,用于接收尾气和保留其中包含的 PM。

[0008] 传统的 DPF 可由例如碳化硅(SiC)的多孔材料制成的圆柱体组成,具有接收由发动机产生的尾气流的第一基体(上游侧)。这样的 DPF 具有蜂窝结构,具有从上游侧体至下游侧的平行于圆柱体纵向延伸的大量的尾气流通道,所述下游侧对应于第一基体相对的圆柱体的第二基体。这些通道交替地在上游侧或者下游侧塞住,以形成棋盘形图案。

[0009] 尾气(包括 PM)撞击第一表面,被迫流过在上游侧没有塞住的 DPF 的通道。由于 SiC 的多孔性质,尾气包括的 PM 被所述通道的壁挡住,和保留限制在 DPF 中,而余下的尾气(基本上无 PM)穿过壁进入相邻通道和离开 DPF,通过排气管输出到车辆外面。

[0010] 迄今为止,作为用于车辆尾气转化装置的蜂窝结构体,众所周知的是单片型蜂窝结构(称为蜂窝独石),由低热膨胀堇青石制成。这类蜂窝结构体被用于载带具有高比表面积的材料例如活性氧化铝等,贵金属催化剂例如铂等,和用于在壁表面上进行 NO<sub>x</sub> 转化处理的碱金属。

[0011] 蜂窝结构体的另一个例子还有已知的一种聚集体类型蜂窝结构体,由大量的、包括由挤压成型制备的碳化硅材料的蜂窝结构单元(蜂窝片段)整体粘合形成。

[0012] JP07-054643 公开了一种尾气排放控制设备,通过组合和布置由多孔的碳化硅烧结体形成蜂窝型的 12 片过滤器来制造。密封元件作为耐热填充材料插入彼此相邻的过滤器之间,其周边覆盖绝热元件。密封元件由陶瓷纤维、碳化硅粉末和无机粘结剂组成。

[0013] EP816065 公开了一种陶瓷结构,其中大量陶瓷的元件通过插入弹性材料密封元件整体地粘合,所述弹性材料密封元件由无机纤维(优选陶瓷纤维)、无机粘结剂(优选溶胶)、有机粘结剂(优选多糖)和无机颗粒(优选选自碳化物和氮化物的无机粉末或晶须)组成,通过在相互的陶瓷元件之间的无机粘结剂和有机粘结剂使有机纤维和无机颗粒互相粘合 3 维相交。更尤其是,陶瓷纤维选自二氧化硅-氧化铝、莫来石、氧化铝和二氧化硅,溶胶选自氧化硅溶胶和氧化铝溶胶,多糖选自聚乙烯醇、甲基纤维素、乙基纤维素和羧甲基纤维素,和无机粉末或晶须选自碳化硅、氮化硅和氮化硼。更优选地密封元件由二氧化硅-氧化铝陶瓷纤维、氧化硅溶胶、羧甲基纤维素和碳化硅粉末组成。

[0014] US6,777,114 公开了一种碳化硅基蜂窝式过滤器,具有通过金属硅粘合的结构,用作 DPF 然后再活化时,在低氧分压下可能出现的氧化反应导致过滤器破坏,这是由于尤其是金属硅的氧化引起的温度急剧升高造成的。更进一步地金属硅在其上没有氧化膜时具有容易溶于酸的性能。结果是当包含金属硅作为组分的烧结体被用作 DPF 时,烧结体暴露于通过存在于使用的燃料中的硫等燃烧产生的酸性气体气氛下,担忧例如由金属硅溶解所引起过滤器破坏。因此建议在碳化硅颗粒和/或金属硅表面上或在表面附近形成含氧相以抑制碳化硅和金属硅的氧化分解。

[0015] P. Stobbe 等人“SiC as a Substrate for Diesel Particulate Filters”, SAE Technical Paper Series 932495,1993 公开 SiC 用作柴油机过滤器可能高温腐蚀的顾虑。作者解释说碳化硅根据反应 (I) 相对容易在大气空气中氧化,从而在材料表面上形成无定形二氧化硅致密层。

[0016]  $\text{SiC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$  (I)

[0017] 参考文献还公开了在 900°C,氧化可达到约 0.05 μm 的深度,这相当于减少了大约 0.2% 的烧结颗粒之间接触面积 (SiC-SiC),和在 1500°C,减少的接触面积可达约 1%,以至于对于极端温度漂移,层可能破裂和因此允许氧气的局部自由通行至 SiC,随后氧化速率增加。

## 发明概要

[0018] 申请人面对问题提供了一种蜂窝结构体,尤其适合于柴油机颗粒过滤器,包括在密封材料的帮助下粘合在一起的蜂窝片段,具有高粘合强度、优异的耐久性和对于在再生过程和操作过程中施加于蜂窝结构体之上热应力的高耐受性。

[0019] 反之对于上述引用文件报道的缺点,申请人出人意料地发现在碳化硅蜂窝片段外壁上形成的氧化层可显著地提高蜂窝结构体中的片段的粘合。

[0020] 更尤其地,申请人出人意料地发现一种蜂窝结构体,在蜂窝片段连接部分具有优异的粘合强度和耐热冲击性,以及能够长时间保持优良的耐久性,可通过在碳化硅蜂窝片段外壁上形成氧化层,和通过在包含一种或多种碳化硅粉末、一种或多种陶瓷纤维和一种或多种无机粘结剂,基本上没有有机粘合剂的混合物的密封材料的帮助下粘合由此得到的氧化片段来获得。意外地发现在上述密封材料和氧化层之间的联合 (cooperation) 允许得到在粘合蜂窝结构体中显著提高的粘合强度。

[0021] 在第一方面,本发明涉及一种制造蜂窝结构体的方法,包括步骤 (i) 提供大量的碳化硅蜂窝片段,各具有孔 (cell) 结构和至少一个外壁,(ii) 使所述蜂窝片段经受氧化热

处理以在所述至少一个外壁上形成硅氧化物表面层,以及 (iii) 在基本上不存在有机粘结剂的情况下通过插入包含一种或多种碳化硅粉末、一种或多种陶瓷纤维和一种或多种无机粘结剂的混合物的密封材料粘合所述大量氧化蜂窝片段以形成所述蜂窝结构体。

[0022] 在第二方面,本发明涉及一种蜂窝结构体,包括大量的蜂窝片段,各具有孔结构和至少一个外壁,其中所述的蜂窝片段在外壁上通过插入与在所述外壁上形成的硅氧化物表面层联合的密封层彼此粘合,其中所述密封层包括含有一种或多种碳化硅粉末、一种或多种陶瓷纤维和一种或多种无机粘结剂的混合物的密封材料,其中所述密封材料基本上不含有有机粘结剂。

[0023] 优选地,提供大量碳化硅蜂窝片段的步骤包括混合一种或多种碳化硅粉末、一种或多种有机粘结剂、一种或多种分散剂和一种或多种溶剂以形成起始糊剂。成型起始糊剂可有益地挤出以形成蜂窝结构坯体。形成的蜂窝结构坯体可随后有益地在 1500℃ 至 3000℃ 的温度下在无气氛下烧结。更优选蜂窝结构坯体干燥除去溶剂。更加优选蜂窝结构坯体被去粘结以除去有机化合物。

[0024] 有益地,使所述蜂窝片段经受氧化热处理在所述至少一个外壁上形成硅氧化物表面层的步骤,可通过在含氧气氛中在 500℃ 至 1400℃ 的温度范围内热处理蜂窝片段来进行。优选地在 600℃ 至 1300℃ 范围内进行热处理。更优选地在 700℃ 至 1200℃ 范围内进行热处理。热处理可以进行 1 至 15 小时的时间。更优选地热处理进行 1 至 10 小时的时间。

[0025] 申请人发现在热处理温度和时间被如上指定时,最佳厚度的硅氧化物层形成在蜂窝片段的外壁上。

[0026] 优选地硅氧化物层具有 0.001 μm 至 10 μm 的厚度,在优选实施方案中硅氧化物可能包括无定形的或结晶的 SiO<sub>2</sub>, 或 SiO, 或其混合物。

[0027] 申请人发现由于在蜂窝片段外壁上和 / 或在外壁附近的氧化层的存在,蜂窝片段的粘附性能可以显著地提高。

[0028] 优选地粘合大量的氧化蜂窝片段的步骤包括在蜂窝片段的至少一个外壁上施加密封层。所述蜂窝片段的至少两个外壁有益地连接以便插入所述密封层。连接的蜂窝片段随后一般被固化。

[0029] 尤其地,蜂窝结构体优选包括 2 至 10 个蜂窝片段。更优选地蜂窝结构体包括 4 至 8 个蜂窝片段。

[0030] 有益地,涂层可更进一步地施加到蜂窝结构体的外围部分上。

[0031] 申请人发现涂层是优选的,用于保护蜂窝结构体的外围部分和提高其强度。

[0032] 在优选实施方案中,密封材料具有低于 200Pa·s (帕 / 秒) 的粘度值。更优选地密封材料具有在 100 至 180Pa·s 范围内的粘度值。

[0033] 申请人注意到这些粘度值意味着密封材料具有在蜂窝片段表面上的提高的流动性和润湿性。申请人相信这提高了在氧化蜂窝片段表面和密封材料表面之间界面相互作用,其产生了提高的密封材料相互渗透性和提高的粘附强度。

[0034] 在优选实施方案中,密封材料包含约 20% 至约 80% 按重量计的碳化硅粉末。密封材料中优选包含约 5% 至约 50% 按重量计的陶瓷纤维的量。密封材料中优选包含约 1% 至约 20% 按重量计的无机粘结剂的量。

[0035] 优选碳化硅粉末具有低于 10 μm 的平均粒径。

[0036] 优选陶瓷纤维选自碱金属和碱土金属硅酸盐纤维 (alkaline and alkaline earth silicate fiber)。

[0037] 优选无机粘结剂选自氧化铝溶胶、二氧化硅溶胶、二氧化钛溶胶、水玻璃和其混合物。

[0038] 申请人发现具有如上所述组成的密封材料提供蜂窝结构体优异的耐久性和对于热应力的高耐受性。

[0039] 优选所述密封层具有约 0.1 至 8mm 的厚度。

[0040] 附图的简要说明

[0041] 进一步的特征和优点将根据如下的详细说明变得更明显。下文将参考以非限定例子的方式给出的附图进行描述,其中:

[0042] - 图 1 是根据本发明的一个实施方案的圆柱形蜂窝结构体的俯视图,包括四个蜂窝片段;

[0043] - 图 2 是图 1 的蜂窝结构体的图解透视图;

[0044] - 图 3 是根据本发明的又一个实施方案的圆柱形蜂窝结构体的俯视图,包括七个蜂窝片段;

[0045] - 图 4 是图 3 的蜂窝结构体的图解透视图;

[0046] 本发明示例性实施方案的详细说明

[0047] 根据本发明的蜂窝结构体生产方法和蜂窝结构体的例子如下所述。

[0048] 首先,为了提供用于蜂窝结构体的蜂窝片段,制备了主要由一种或多种碳化硅粉末、一种或多种有机粘结剂、一种或多种分散剂和一种或多种溶剂组成的起始糊剂。

[0049] 这里没有特定限制碳化硅粉末,任何碳化硅粉末都可被用于制造起始糊剂。优选碳化硅粉末具有低于 100  $\mu\text{m}$  的平均粒径。更优选碳化硅粉末是至少一种具有高平均粒径即 10 至 100  $\mu\text{m}$  的碳化硅粉末,和至少一种具有低平均粒径即 10 至 0.01  $\mu\text{m}$  的碳化硅粉末。最优选碳化硅粉末是具有平均粒径 25 至 75  $\mu\text{m}$  的碳化硅粉末和具有平均粒径 1 至 0.1  $\mu\text{m}$  的碳化硅粉末的混合物。

[0050] 作为可使用的有机粘结剂,例如是一种或多种选自甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙二醇、酚醛树脂和环氧树脂的有机粘结剂。基于碳化硅粉末总量为 100 重量份数,有机粘结剂的量优选 1 至 10 重量份数。

[0051] 作为可使用的分散剂,例如是乙二醇、糊精、脂肪酸、脂肪酸皂、聚乙烯醇、聚乙二醇等。基于碳化硅粉末的总量是 100 重量份数,分散剂的量优选 1 至 10 重量份数。

[0052] 作为可使用的溶剂,例如是水、有机溶剂(苯等)、乙醇等。

[0053] 起始糊剂优选是很好混合和捏合的。例如可通过使用混合器混合、或利用捏合机等充分地捏合。起始糊剂挤出成型以形成具有通孔的蜂窝结构坯体,例如通过挤出成型进行。蜂窝结构坯体优选挤出成一种预定的形状,例如多边形的形状、圆筒形、扇形、圆冠扇形等。

[0054] 其次,产生的蜂窝结构坯体切割成期望的长度,目的是提供蜂窝片段坯体,随后干燥。可使用用于干燥的干燥机,例如微波干燥机、热空气干燥机、高频干燥机、减压干燥机、真空干燥机、冷冻干燥机等。

[0055] 随后,干燥蜂窝片段坯体经受去粘结以除去有机化合物。去粘结的条件适当地根

据蜂窝片段坯体中含有的有机物的种类或数量进行调整,但例如大约 400℃下持续 2 小时的条件是优选的。

[0056] 然后,烧结干燥和脱脂的蜂窝片段坯体。烧结例如在 1,500 至 3,000℃,优选 2,000℃至 2,500℃,最优选约 2400℃温度下进行。烧结时间 1 至 10 小时,1 至 5 小时。烧结在基本上无氧气的气氛下进行,例如在氩气氛下。

[0057] 最终,烧结蜂窝片段在有氧气存在的情况下受到热处理。热处理在含氧气氛下进行,优选 500 至 1,400℃,更优选 600 至 1,300℃,进一步优选 700 至 1,200℃的温度。热处理进行 1 至 15 小时,优选 1 至 10 小时的时间。因此,根据本发明的方法,尤其其中热处理温度和时间如上指定,硅氧化物层有效地在蜂窝片段外壁上形成。

[0058] 在用于本发明的蜂窝片段中,构成表面层的硅氧化物可优选是无定形的和 / 或结晶的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$  或其混合物,更优选无定形的和 / 或结晶的  $\text{SiO}_2$ 。硅氧化物表面层具有优选 0.001 至 10  $\mu\text{m}$  的厚度,更优选 0.1 至 10  $\mu\text{m}$ ,和最优选 1 至 10  $\mu\text{m}$ 。

[0059] 申请人发现由于在蜂窝片段的外壁上和 / 或在外壁附近的氧化层的存在,蜂窝片段的粘附性能可以显著提高。

[0060] 随后将形成密封层的密封材料糊剂施加到得到的蜂窝片段的氧化外壁上,其中蜂窝片段互相连接和然后干燥形成具有期望的形状和尺寸的粘合蜂窝结构体。

[0061] 密封材料包含至少一种碳化硅粉末、至少一种陶瓷纤维和至少一种无机粘结剂的混合物。优选密封材料基本上由至少一种碳化硅粉末、至少一种陶瓷纤维和至少一种无机粘结剂组成。尤其是密封材料中基本上不使用有机粘结剂。

[0062] 这里没有特别限制碳化硅粉末,任何碳化硅粉末都可被用于制造密封材料。优选具有平均粒径低于 10  $\mu\text{m}$  的碳化硅粉末,更优选低于 5  $\mu\text{m}$  和最优选低于 1  $\mu\text{m}$ 。

[0063] 碳化硅粉末以约 20%至约 80%按重量计的量存在,优选是密封材料的约 30%至约 60%按重量计。

[0064] 用于本发明的陶瓷纤维是任何合适的陶瓷纤维,但通常是耐高温纤维,例如铝硅酸盐、二氧化硅-氧化铝、莫来石、氧化铝和硅酸盐纤维。这些中的每一个都可单独使用,或者这些中两种或更多种可以以组合的方式使用。陶瓷纤维中,更期望使用碱土金属硅酸盐纤维。

[0065] 合适的陶瓷纤维通常具有约 0.5 至约 20  $\mu\text{m}$  的直径和约 0.5 至约 50mm 的长度。可使用的其它的陶瓷纤维包括玄武岩石棉和玻璃纤维。

[0066] 陶瓷纤维的存在量约 5%至约 50%,优选约 10%到约 30%,按密封材料的重量计。

[0067] 可使用的无机粘结剂例如是无机胶体溶液。

[0068] 无机胶体溶液有用的例子包括例如选自氧化铝溶胶、二氧化硅溶液、二氧化钛溶胶、水玻璃等的一种或多种无机胶体溶液。

[0069] 用于发明中的胶体二氧化硅基本上 is 任何胶体二氧化硅;然而最合乎需要的胶体二氧化硅是具有较小平均粒度和可以容易分散的那些。

[0070] 存在的无机粘结剂的量是密封材料的约 1 至约 20 百分比,优选约 5 至约 10 重量百分比。

[0071] 在 25℃下,当使用 Bohlin 流变仪、剪切速率  $1\text{s}^{-1}$ 、转盘 - 直径 40mm 和间隙 1,500/2,000 微米测量时,密封材料优选具有低于 200Pa·s (帕 / 秒) 的粘度值,优选 100 至



180Pa. s。这些粘度值意味着密封材料具有在蜂窝片段表面上的提高的流动性和润湿性。这在蜂窝片段表面和密封材料表面之间产生了提高的界面相互作用,其导致提高的密封材料相互渗透性和提高的粘附强度。

[0072] 用于互相连接的蜂窝片段的形成的密封层优选具有约 0.1 至 8mm 的厚度。当厚度小于 0.1mm 时,担心没有获得足够的粘合强度。而当密封材料层的厚度超过 8mm 时,它有一部分没有起到尾气转化的功能,以至于蜂窝结构体的每单位体积比表面积降低和催化剂组分不能充分地分散。

[0073] 优选粘合蜂窝片段的数量是按照蜂窝结构体的尺寸适当地确定。优选粘合蜂窝片段的数量不高于 12。根据本发明的一种优选实施方案,粘合蜂窝片段的数量是 2 至 10,更优选 4 至 8。

[0074] 密封材料可施加到蜂窝结构体的外围部分或未打开通孔的侧面上。为了气体密封的目的,可干燥密封材料以形成涂层。涂层优选用于保护蜂窝结构体的外围部分和提高其强度。

[0075] 在这种情况下,不特别限定涂层材料,但可由和上述密封材料相同的材料或不同的材料制成。

[0076] 涂层材料可能具有和密封材料层相同的配料比或不同的配料比。涂层材料层的厚度优选大约 0.1 至 2mm。厚度小于 0.1mm 时,外围表面的保护变得不足和不能提高强度。而当其超过 2mm 时,蜂窝结构体的每单位体积比表面积降低。

[0077] 在大量的蜂窝片段通过密封材料连接之后,以及可选地在涂层形成之后,使连接结构固化。

[0078] 优选在约 800°C 持续 1 小时的条件下固化该结构,虽然可根据包含的有机物质的种类或数量来改变条件。

[0079] 图 1 至 4 中显示的蜂窝结构体是本发明的实例,但本发明不仅限于此。本领域技术人员容易构思其它的蜂窝结构体形状,例如矩形或椭圆形,和其它的形状,用于利用的蜂窝片段,以实现结构体。

[0080] 图 1 至 4 中显示的蜂窝结构体 1a、1b 包括大量的蜂窝片段 2,各具有孔结构 3,包括孔 4 和孔壁 5。这些孔 4 是或者在上游侧或者在下游侧塞住的以形成棋盘形图案。各蜂窝片段 2 包括通过插入密封层 7 彼此粘合的外壁 6 和外围壁 8,可选地通过涂层 9 覆盖。

[0081] 不特别限定孔壁的厚度(壁厚度),但优选约 0.05 至 1mm。壁厚度小于 0.05mm 时多孔的蜂窝体的强度降低,而当其超过 1mm 时尾气不能充分地渗入壁的内部和不能与壁内部载带的催化剂接触,由此催化作用降低。此外,孔壁的厚度优选大约 0.10 至 0.80mm,更优选 0.15 至 0.60mm。

[0082] 每单位横截面积上的通孔的数量优选大约 15.5 至 186 洞/cm<sup>2</sup>(100 至 1200cps)。当通孔的数量小于 15.5 洞/cm<sup>2</sup>时,与尾气接触的壁的面积变小,而当其超过 186 洞/cm<sup>2</sup>时,压力损失变高和难以制备多孔蜂窝单元。通孔的数量优选大约 46.5 至 170.5 洞/cm<sup>2</sup>(300 至 1100cps)、更优选大约 62.0 至 155 洞/cm<sup>2</sup>(400 至 1000cps)。

[0083] 形成在蜂窝片段上的孔的截面形状(下文称为“孔横截面”)优选是多边形的,例如三角形、四边形(正方形)、矩形、梯形、五边形、六角形、八角形等,或可以是各种多边形。例如横截面可以大致是三角形或六角形。在这种情况下其被认为是提高了多孔蜂窝单元的

强度以提高蜂窝结构体的强度（例如等压强度等），而不降低压力损失、尾气转化能力等。

[0084] 根据本发明的蜂窝结构体可以以蜂窝催化剂的形式使用，通过在孔壁（颗粒表面上）中或在孔壁的表面载带催化剂组分获得。例如贵金属、碱金属化合物、碱土金属化合物、氧化物等可用作催化剂组分。选自铂、钯和铑的一种或多种金属可用作贵金属。例如选自钾、钠等的一种或多种化合物可用作碱金属化合物。作为碱土金属化合物，可作用例如钡化合物等。作为氧化物，可使用钙钛矿（ $\text{La}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{MnO}_3$ ）、 $\text{CeO}_2$  等。

[0085] 这些蜂窝催化剂可用作例如所谓的三元催化剂，或  $\text{NO}_x$  吸收催化剂，用于转化汽车排放的尾气。而且催化剂组分可在制造蜂窝结构体之后载带在孔壁表面上，或在作为制造蜂窝单元的起始材料的各陶瓷颗粒的表面上。催化剂组分的载带可通过例如浸渍法等进行。

[0086] 本发明通过以下一系列制备实施例来进一步说明，其作为纯粹的指示性目的给出和对发明没有任何限制。

[0087] 实施例 1

[0088] 制备蜂窝片段

[0089] 混合组合物通过在干燥条件下在配备有转动搅拌器的容器中，混合具有平均粒径约  $60\ \mu\text{m}$  的 63 重量份数的碳化硅颗粒、具有平均粒径约  $0.5\ \mu\text{m}$  的 12 重量份数的碳化硅颗粒、5 重量份数的甲基纤维素、1.25 重量份数的脂肪酸（Lipesterol EOG）30 分钟来制备。随后加入聚乙二醇（PEG400）水溶液和将得到的糊剂混合约 30 分钟。

[0090] 得到的糊剂通过挤压机来挤压模制以得到具有矩形形状和孔密度约 180cps（孔/平方英寸）的蜂窝片段坯体。

[0091] 随后，蜂窝片段坯体切割成适当的长度以及通过利用微波干燥机和热空气干燥机充分地干燥，又通过在  $500^\circ\text{C}$  持续 1 小时进行去粘结以除去有机残余物。

[0092] 此后蜂窝片段坯体在大约  $2,000^\circ\text{C}$  -  $2400^\circ\text{C}$  下在氩气氛中烧约 2 小时以得到由多孔碳化硅制成的蜂窝片段 A 的样品。

[0093] 最终蜂窝片段 A 在  $850^\circ\text{C}$  -  $1150^\circ\text{C}$  下在普通气氛下热处理约 1 小时以形成硅氧化物表面层和得到蜂窝片段 B。

[0094] 制备密封材料

[0095] 用于密封材料的糊剂是通过混合具有平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  的 44 重量份数的碳化硅粉末、具有纤维平均直径 3-5 微米和纤维平均长度 600 微米的 20 重量份数的陶瓷纤维（碱土金属硅酸盐纤维）、约 7 重量份数的胶体二氧化硅和约 29 重量份数的水来制备，其用作糊剂 1。密封材料的粘度是 120Pa·s（测量条件是 Bohlin 流变仪，在  $25^\circ\text{C}$  下、剪切速率  $1\text{s}^{-1}$ 、转盘 - 盘直径 40mm 和间隙 1,500/2,000  $\mu\text{m}$ ）。

[0096] 用于密封材料的另一种糊剂是通过混合具有平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  的 30 重量份数的碳化硅粉末、具有纤维平均直径 3-5 微米和纤维平均长度 600 微米的 25 重量份数的短陶瓷纤维（碱土金属硅酸盐纤维）、具有纤维平均直径 3-5 微米和纤维平均长度 1500 微米的 3 重量份数的长的陶瓷纤维（碱土金属硅酸盐纤维）、约 7 重量份数的胶体二氧化硅，约 0.5 重量份数的纤维素基有机粘结剂和约 35 重量份数水而制备，其用作糊剂 2。密封材料的粘度是 230Pa·s（测量条件是 Bohlin 流变仪，在  $25^\circ\text{C}$  下、剪切速率  $1\text{s}^{-1}$ 、转盘 - 盘直径 40mm 和间隙 1500/2000  $\mu\text{m}$ ）。

[0097] 密封材料的评价

[0098] 用糊剂 1 和 2 制成具有平行六面体形状的两个样品,在 90℃干燥四个小时和在 800℃固化一小时。各样品通过三点和四点弯曲法测试抗弯强度,如 US4,595,662 所述和遵循的 JIS R1601:1995 标准方法。结果概括在下表 1 中。

[0099] 表 1

[0100]

	糊剂	抗弯强度	
		3 点	4 点
样品 1	1	2.7	7.5
样品 2	2	1.6	6.0

[0101] 制备组装过滤器

[0102] 两个具有矩形形状 (6×3.5×1cm) 的蜂窝片段 A 沿着较长侧面用糊剂 1 通过形成厚度约 2mm 的密封层来相连接,在 90℃干燥 3 小时和在 800℃烧结一小时。通过使用两个具有相同形状的蜂窝片段 B 和用糊剂 2 取代糊剂 1 重复该程序。

[0103] 组装的过滤器的评价

[0104] 通过如美国 4,595,662 所述的四点弯曲法和遵循 JIS R1601:1995 标准方法来测试如上文所述得到的各蜂窝组件的结构。结果概括在下表 2 中。表 2 的强度值表明破坏组件所需的压力,用 MPa 表示。

[0105] 表 2

[0106]

	片段	糊剂	粘附强度	剪切强度
组件 1	A	1	0.25	1.60
组件 2	B	1	0.32	1.81
组件 3	A	2	0.12	0.72
组件 4	B	2	0.15	0.85

[0107] 表 2 的数据清楚表明根据本发明组件 2 展示了高于任何其它比较组件 1、3 和 4 的粘附强度值和剪切强度值。

[0108] CTE 的评价

[0109] 在空气通量 500ml/min 下以加热速度 5℃/min 从室温开始至 800℃测量热膨胀系数 (CTE)。将烧结糊剂 1 的 CTE 与蜂窝片段的 CTE 相比较。所得图基本相同,非线性膨胀直至 160℃和在 160℃至 800℃的范围内线性膨胀。烧结糊剂 1 在 160℃-750℃范围内的平均 CTE( $\alpha$ ) 是  $4.20 \times 10^{-6}$ ,而蜂窝片段在 26℃-620℃范围内的平均 CTE 是  $4.61 \times 10^{-6}$ 。

[0110] CTE 的低差别允许得到对在蜂窝式过滤器的再生过程和操作过程中施加的热应力的更好的耐受性,和更长耐久性的蜂窝式过滤器。

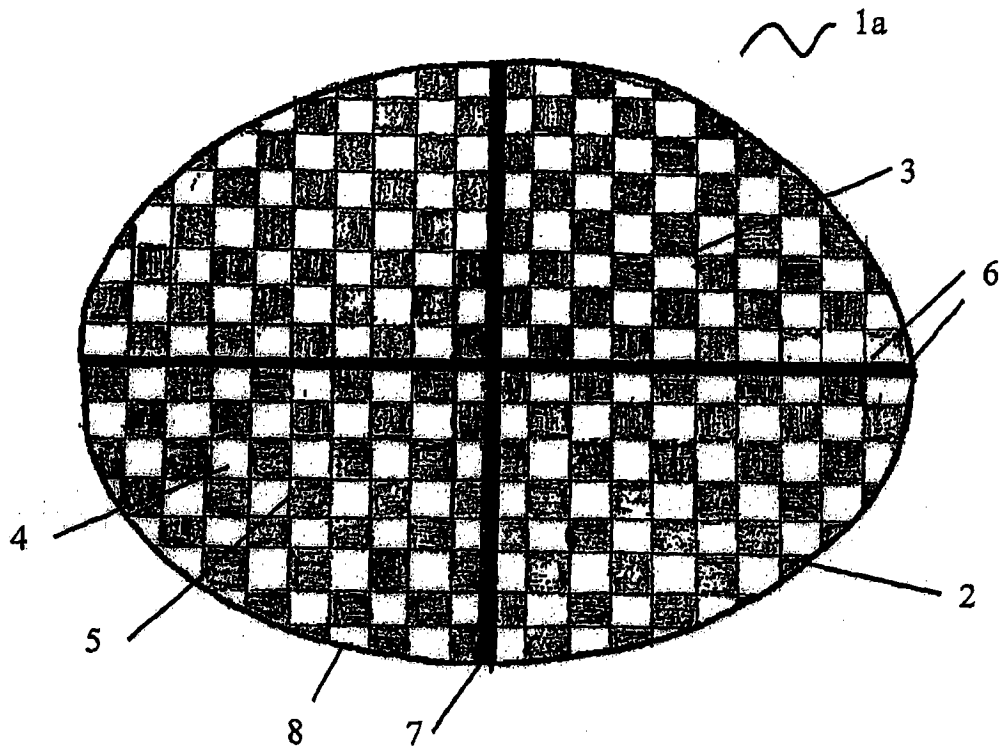


图 1

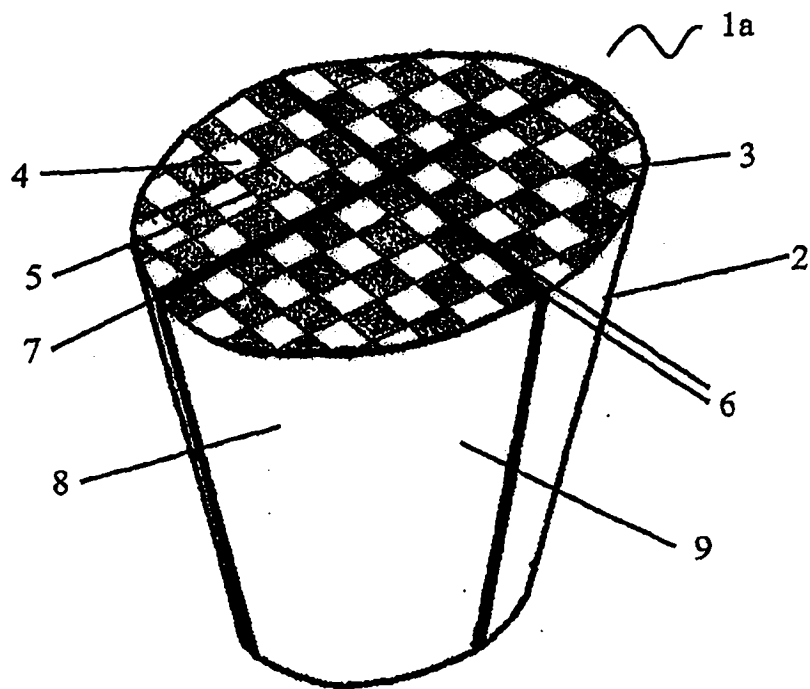


图 2

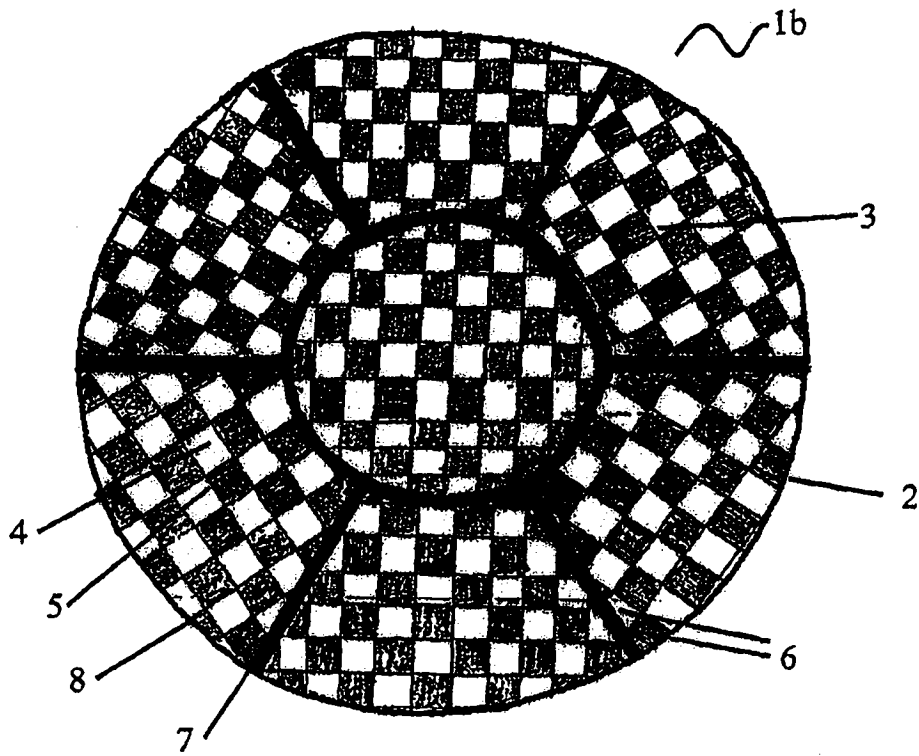


图 3

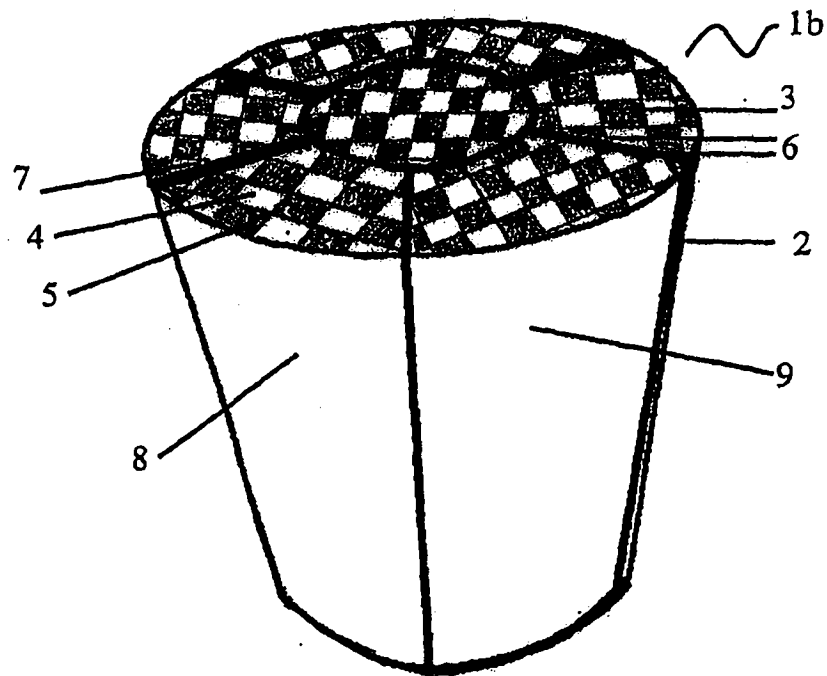


图 4