

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 547**

51 Int. Cl.:
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 27/224 (2006.01)
F01N 3/022 (2006.01)
B01D 46/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07731891 .3**
96 Fecha de presentación: **06.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2015861**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2009**

54 Título: **Estructura de purificación que incorpora un sistema de catálisis electroquímica**

30 Prioridad:
10.04.2006 FR 0651287

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.03.2012

73 Titular/es:
**SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET
D'ETUDES EUROPEEN
"LES MIROIRS", 18 AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:
**ANDY, Patricia;
URFFER, Daniel y
MUSTEL, William**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 377 547 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Estructura de purificación que incorpora un sistema de catálisis electroquímica

La presente invención se refiere al ámbito de las estructuras de purificación de un gas cargado de contaminantes gaseosos fundamentalmente del tipo NO_x. Más concretamente, la invención se refiere a las estructuras de panel utilizadas en particular para tratar los gases de escape de un motor diesel o de gasolina, e incorporando un sistema que combina un catalizador A de reducción de dichas especies contaminantes de tipo NO_x y un catalizador B de oxidación de hidrocarburos HC y/o de oxidación de hollines y/o de reacciones de reformado con vapor de tipo HC + H₂O → 3/2H₂ + CO y/o de reacciones de los gases en agua de tipo CO + H₂O → H₂ + CO₂.

Los procedimientos y problemas ligados a la purificación de los gases contaminados, particularmente en la salida de las líneas de escape de los vehículos automóviles de gasolina o diesel, son muy conocidos en la técnica. Un catalizador convencional de tres vías permite el tratamiento conjunto de los contaminantes NO_x, CO y HC y su conversión en gases neutros y químicamente no nocivos tales como N₂, CO₂ y H₂O. Sin embargo, una eficacia muy buena del sistema no se alcanza más que por un ajuste continuo de la riqueza de la mezcla aire-carburante. Por tanto se sabe que la menor desviación con respecto a la estequiometría de la mezcla provoca un fuerte aumento de las emisiones de los contaminantes.

Para resolver ese problema, se ha propuesto incorporar al catalizador materiales que permiten fijar temporalmente los NO_x (llamados frecuentemente en la profesión trampa de NO_x) cuando la mezcla es pobre (es decir, bajo estequiometría). Sin embargo, el mayor inconveniente de tal sistema es que la reducción de los NO_x no puede realizarse más que a expensas de un sobreconsumo de carburante. La desorción de los NO_x atrapados sobre el catalizador y su reducción catalítica a nitrógeno gaseoso N₂ no puede obtenerse en efecto más que en presencia, a nivel de catalizador de reducción, de una cantidad suficiente de las especies reductoras en forma de hidrocarburos o de monóxido de carbono CO o de hidrógeno gaseoso H₂. El mismo hidrógeno gaseoso puede obtenerse por una reacción catalítica entre los hidrocarburos HC y el vapor de agua o entre CO y el vapor de agua.

De acuerdo con un enfoque diferente, la patente U.S. 6.878.354 describe una combinación de catalizadores de oxidación de los HC y CO y de reducción de los NO_x por vía electroquímica. Tales sistemas parecen convenientes porque permiten una reacción electroquímica entre dos catalizadores de reducción A y de oxidación B unidos entre ellos a la vez por un conductor electrónico C y un conductor iónico D. De acuerdo con esta publicación, tal sistema permite en particular aumentar la conversión catalítica de las especies contaminantes, especialmente en un funcionamiento de un motor de mezcla pobre.

Para ser eficaz, tal sistema necesita sin embargo la utilización de una sustancia que adsorbe los NO_x y de una sustancia que adsorbe los hidrocarburos HC.

De acuerdo con un primer modo de realización descrito en esta patente, los catalizadores A y B se depositan sobre un soporte metálico, mezclados con un conductor iónico D. El soporte metálico proporciona los electrones necesarios para el buen funcionamiento del sistema electroquímico. Sin embargo, la utilización de tal soporte en una línea de escape de un vehículo de motor, en particular diesel, es problemática fundamentalmente a causa de su débil comportamiento en la oxidación y de su resistencia química mediocre. Por otra parte, este tipo de soporte metálico tiene el inconveniente mayor de presentar una débil compatibilidad química y dilatómica con los catalizadores, que deben además integrar, de acuerdo con la enseñanza proporcionada en el documento US 6.878.354, trampas de NO_x o de HC del tipo óxidos de bario, zeolitas u otros óxidos mixtos, también de débil compatibilidad química con el soporte metálico.

De acuerdo con un segundo modo de realización descrito en el documento US 6.878.354, los cuatro constituyentes A, B, C y D se introducen mezclados sobre un soporte no conductor cerámico constituido por cordierita.

Por tanto la eficacia de tal sistema depende mucho de las condiciones de depósito de los catalizadores A y B y de los conductores electrónicos C e iónicos D. En efecto, las propiedades obtenidas son muy dependientes de la dispersión de las diferentes fases correspondientes a los diferentes constituyentes sobre el soporte utilizado, siendo necesaria una conexión entre estos cuatro elementos para el buen funcionamiento del sistema electroquímico. Finalmente, estando constituido el sistema electroquímico por granos de pequeño tamaño aleatoriamente dispuestos unos respecto a otros, su eficacia está necesariamente limitada por una parte por las conexiones entre los granos y por otra parte por la pequeña cantidad de los electrolitos (electrones y/o iones) disponibles para el buen funcionamiento del sistema de catálisis electroquímica.

Además, se sabe especialmente, por ejemplo de la publicación EP 1 566 214, que los soportes de catalizadores cerámicos óxidos, en particular de tipo cordierita pueden degradarse por los catalizadores DeNO_x, de tipo trampa de NO_x.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una solución que permite resolver los problemas descritos anteriormente. En particular, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar una estructura para la purificación de un gas contaminado, en particular una estructura de filtración de un gas de escape, procedente de un

motor diesel, cargado de contaminantes gaseosos y de partículas sólidas, susceptible de funcionar independientemente de la riqueza de la mezcla aire/carburante.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una estructura, de acuerdo con la reivindicación 1, para la purificación de un gas de escape de un motor diesel, que incorpora un sistema electroquímico de tratamiento de dicho gas constituido por:

- un catalizador A de reducción de las especies contaminantes de tipo NO_x,
- un catalizador B de oxidación de hidrocarburos HC,
- un compuesto C conductor electrónico,
- un compuesto D conductor iónico,

10 estando dichos catalizadores A y B en contacto electrónico por medio del compuesto C y en contacto iónico por medio del compuesto D,

estando dicha estructura caracterizada porque está constituida por al menos un material inorgánico poroso y conductor iónico y/o electrónico de tal manera que:

- los catalizadores A y B están dispuestos en la porosidad del material inorgánico,

15 - el material inorgánico conductor electrónico, iónico, o iónico y electrónico constituye respectivamente el elemento C, el elemento D o la suma de los elementos C y D de dicho sistema electroquímico.

En el sentido de la presente descripción, el material inorgánico poroso presenta una porosidad abierta, medida clásicamente por porosimetría de mercurio, superior al 10%, preferiblemente superior al 20%, incluso superior al 30%.

20 El catalizador A utilizado para la reacción de reducción se elige entre los catalizadores muy conocidos en la técnica por su actividad y preferiblemente su selectividad frente a reacciones de reducción de los NO_x. Pueden en particular elegirse entre los compuestos de tipo metales alcalinos o alcalinotérreos o tierras raras, que juegan además el papel de trampa de NO_x, por ejemplo tales como los descritos en la solicitud EP 1 566 214, depositados en mezcla con un principio activo que incluye metales preciosos (Pt, Pd, Rh) por adsorción en la superficie de un polvo de gran superficie específica, por ejemplo de alúmina.

25 El catalizador B utilizado para la reacción de oxidación de los hidrocarburos se elige entre catalizadores muy conocidos en la técnica por su actividad y preferiblemente su selectividad frente a reacciones de oxidación de los hidrocarburos. En particular, los catalizadores de reformado y de reformado con vapor utilizados en el ámbito de la petroquímica y del refinado se pueden utilizar de acuerdo con la invención.

30 Tal disposición presenta, respecto a las estructuras conocidas hasta ahora, numerosas ventajas, entre ellas:

- la introducción del sistema catalítico en la porosidad del soporte permite convenientemente aumentar mucho la superficie desarrollada de catalizador accesible a los contaminantes y en consecuencia la probabilidad de contacto y de intercambios entre las especies reactivas,

35 - el soporte constituye, de acuerdo con la invención, o el conductor electrónico C, o el conductor iónico D, o los conductores iónicos y electrónicos C y D. Esta disposición permite convenientemente proporcionar al sistema electroquímico una cantidad ilimitada de las especies cargadas (iones y/o electrones), mejorando así de manera sensible las capacidades del sistema,

- un número limitado de los constituyentes del sistema se debe depositar sobre el soporte, lo que disminuye mucho la dependencia de los rendimientos del sistema respecto a las condiciones de depósito del catalizador sobre el soporte,

40 - una buena compatibilidad química entre el material inorgánico poroso que constituye el soporte y el sistema catalítico,

- la reducción de los costes de producción, ligada a un método más simple de depósito a causa del número más pequeño de compuestos a depositar,

45 - un aumento de la eficacia catalítica, pudiendo ser depositada una cantidad más importante de catalizador debido al número limitado de constituyentes que deben depositarse en la porosidad de la matriz.

El sistema electroquímico de acuerdo con la invención se puede utilizar de acuerdo con diferentes modos posibles, de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la técnica:

De acuerdo con un primer modo, el material inorgánico poroso conductor iónico y/o electrónico constitutivo de o recubridor de la estructura, se obtiene por un tratamiento de dopaje, de reducción o de oxidación de un material poroso inicialmente poco o nada conductor iónico y/o electrónico.

- 5 De acuerdo con un modo alternativo, el material inorgánico poroso conductor iónico y/o electrónico se puede obtener por mezcla de un material poroso inicialmente poco o nada conductor iónico y/o electrónico con un material conductor iónico y/o electrónico.

Por ejemplo, el material inorgánico poroso comprende o está constituido por un material inorgánico conductor electrónico de tipo carburo, por ejemplo SiC, o siliciuro, por ejemplo MoSi₂, o boruro, por ejemplo TiB₂, o de la familia La_{1-x}Sr_xMnO₃ o de tipo óxidos mixtos de gadolinio y cerio (CGO).

- 10 El material inorgánico poroso puede también comprender o estar constituido por un material inorgánico conductor por ión oxígeno de tipo estructural de fluorita, por ejemplo zirconia estabilizada por CaO o por Y₂O₃, óxidos mixtos de gadolinio y cerio, o de estructura de perovskita, por ejemplo galato, compuestos a base de lantano de tipo LaAlO₃, o LaGaO₃ o La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO₃, o de estructura de tipo bimevox, por ejemplo Bi₂V_{1-x}Me_xO_z, o de estructura de tipo lamox, por ejemplo La₂Mo₂O₉, o incluso de estructura apatítica, por ejemplo Me₁₀(XO₄)₆Y₂, o de tipo óxidos mixtos de gadolinio y cerio (CGO). El CGO tiene la ventaja de ser a la vez conductor iónico y conductor electrónico.

El material inorgánico poroso puede comprender o estar constituido por un material inorgánico conductor protónico de tipo perovskita, por ejemplo SrCe_{1-x}M_xO_{3-α} donde M es una tierra rara, típicamente el compuesto SrCe_xYb_{1-x}O_{3-α} o de tipo BaCe_{1-x}M_xO_{3-α}, por ejemplo el compuesto BaCeO₃, o incluso un compuesto de la familia La_xSr_{1-x}ScO_{3-α}, por ejemplo La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-α}.

- 20 De acuerdo con un modo posible, el material inorgánico poroso es a base de carburo de silicio SiC, preferiblemente recristalizado a una temperatura comprendida entre 2100 y 2400°C. En particular, el material inorgánico puede ser a base de SiC dopado, por ejemplo por aluminio o nitrógeno, y de tal manera que su resistividad electrónica sea preferiblemente inferior a 20 Ohm.cm, incluso preferiblemente inferior a 15 Ohm.cm, de manera más preferida inferior a 10 Ohm.cm a 400°C. Por la expresión "a base de un mismo material" se entiende en el sentido de la presente descripción que el material está constituido por al menos 25% en peso, preferiblemente por al menos 45% en peso y de manera muy preferida por al menos 70% en peso de dicho material.

- 25 El material inorgánico poroso puede comprender también o estar constituido por una mezcla de carburo de silicio eventualmente dopado y al menos un material inorgánico conductor por ión oxígeno, por ejemplo de estructura de fluorita (por ejemplo, zirconia estabilizada por CaO o por Y₂O₃, óxidos mixtos de gadolinio y cerio), o de estructura de perovskita (galato, compuestos a base de lantano, por ejemplo LaAlO₃ o LaGaO₃ o La_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_yO₃ o de estructura bimevox (por ejemplo Bi₂V_{1-x}Me_xO_z), o de estructura lamox (por ejemplo, La₂Mo₂O₉), o de estructura apatítica (por ejemplo Me₁₀(XO₄)₆Y₂).

- 30 De acuerdo con otra realización, el material inorgánico poroso comprende o está constituido por una mezcla de carburo de silicio eventualmente dopado y al menos un material inorgánico conductor protónico por ejemplo de tipo perovskita (por ejemplo, SrCe_{1-x}M_xO_{3-α} donde M es una tierra rara, por ejemplo el compuesto SrCe_xYb_{1-x}O_{3-α}) o de tipo BaCe_{1-x}M_xO_{3-α} (por ejemplo el compuesto BaCeO₃), o incluso un compuesto de la familia La_xSr_{1-x}ScO_{3-α} (por ejemplo La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-α}).

- 35 En otra realización posible, el material inorgánico poroso comprende o está constituido por carburo de silicio eventualmente dopado, en cuya porosidad se deposita una mezcla del catalizador A de reducción, del catalizador B de oxidación y de al menos un material inorgánico D conductor por ión oxígeno por ejemplo de estructura de fluorita (tal como zirconia estabilizada por CaO o por Y₂O₃, óxidos mixtos de gadolinio y cerio), o de estructura de perovskita (galato, compuestos a base de lantano de tipo LaAlO₃ o LaGaO₃ o La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO₃, o de estructura bimevox (por ejemplo Bi₂V_{1-x}Me_xO_z), o de estructura lamox (por ejemplo La₂Mo₂O₉), o de estructura apatítica (por ejemplo Me₁₀(XO₄)₆Y₂).

- 40 De acuerdo con otro modo, el material inorgánico poroso comprende o está constituido por carburo de silicio eventualmente dopado, en cuya porosidad se deposita una mezcla del catalizador A de reducción, del catalizador B de oxidación y de al menos un material inorgánico D conductor protónico por ejemplo de tipo perovskita (por ejemplo

SrCe_{1-x}M_xO_{3-α} donde M es una tierra rara, por ejemplo el compuesto SrCe_xYb_{1-x}O_{3-α}) o de tipo BaCe_{1-x}M_xO_{3-α} (por ejemplo el compuesto BaCeO₃), o incluso un compuesto de la familia La_xSr_{1-x}ScO_{3-α} (por ejemplo La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-α}).

- 45 La presente invención encuentra su aplicación en las estructuras utilizadas para la purificación y la filtración de un gas de escape de un motor diesel. Tales estructuras, generalmente denominadas bajo la expresión filtros de partículas, comprenden al menos uno y preferiblemente una pluralidad de bloques monolíticos en panel. A diferencia de los dispositivos de purificación anteriormente descritos, en tales filtros, el o dichos bloques comprenden un conjunto de conductos o canales adyacentes de ejes paralelos entre ellos separados por paredes porosas, obturados por tapones en uno u otro de sus extremos para delimitar conductos de entrada que se abren según una
- 50 cara de admisión de los gases y conductos de salida que se abren según una cara de evacuación de los gases, de

tal manera que el gas atraviesa las paredes porosas. Ejemplos de tales estructuras ensambladas o no ensambladas se describen por ejemplo en las publicaciones EP 0816065, EP 1142619, EP 1306358 o también EP 1591430.

5 En tales estructuras filtrantes, los gases están forzados para atravesar las paredes. Los trabajos dirigidos por la solicitante han demostrado que la utilización de un sistema de catalizador electroquímico tal como el descrito anteriormente permite de manera sorprendente, por una parte una transformación muy buena de las especies contaminantes sin aumentar significativamente la pérdida de carga generada por la introducción del filtro en la línea de escape.

10 Una porosidad demasiado débil del material que constituye las paredes filtrantes conduce a una pérdida de carga demasiado elevada. Una porosidad demasiado elevada del material que constituye las paredes filtrantes conduce a una eficacia de filtración insuficiente.

Tal sistema contribuye además a mejorar la eficacia de regeneración del filtro favoreciendo un porcentaje de oxidación más importante de los hollines.

La invención y sus ventajas se comprenderán mejor con la lectura de los modos de realización no limitativos y del ejemplo siguiente:

15 La figura 1 es una representación esquemática en sección de un trozo de pared por ejemplo de un filtro catalítico de acuerdo con un primer modo de realización de la invención, que incorpora en su porosidad un primer sistema de catálisis electroquímica.

20 La figura 2 es una representación esquemática en sección de un trozo de pared por ejemplo de un filtro catalítico de acuerdo con un segundo modo de realización de la invención, que incorpora en su porosidad un segundo sistema de catálisis electroquímica.

En el modo de realización representado por la figura 1, el material constitutivo de las paredes del filtro está constituido por un material conductor electrónico, por ejemplo SiC dopado con aluminio Al, cuya porosidad con mercurio es típicamente próxima al 45%. En la porosidad del soporte se ha depositado según técnicas conocidas, típicamente por impregnación, un sistema de catálisis electroquímica que comprende

- 25
- el catalizador de reducción A permite la reducción de los NO_x en N₂,
 - y el catalizador B de oxidación permite la oxidación de los hidrocarburos HC y del CO en CO₂ y H₂O, según las reacciones catalíticas muy conocidas
 - un conductor iónico D por iones oxígeno O²⁻, por ejemplo de tipo YZS (Zirconia Estabilizada con Itrio)

30 El catalizador A está constituido típicamente por un principio activo que incluye por ejemplo metales preciosos elegidos entre Pt, Pd, Rh, preferiblemente adsorbido sobre la superficie de un polvo de gran superficie específica, por ejemplo alúmina.

De acuerdo con un modo de realización posible, pero no obligatorio, el catalizador A puede incluir o estar asociado a un material que adsorbe los NO_x, por ejemplo un compuesto de metales alcalinos o alcalinotérreos o tierras raras.

35 De acuerdo con este modo de realización, los electrones necesarios para la reacción de reducción de los NO_x están convenientemente proporcionados de modo directo por el soporte constituido por SiC conductor electrónico, lo que permite garantizar el funcionamiento de la pila con una cantidad de electrones prácticamente constante y no limitada por el tamaño del electrolito sólido. De manera sorprendente, como se explicará más adelante, se han obtenido mejores porcentajes de purificación de los gases contaminados según este modo, aunque la conducción electrónica del material que constituye el soporte sea relativamente débil por comparación con la conductividad electrónica de un metal.

40

Los aniones O²⁻ también necesarios para la reacción de reducción de los NO_x se proporcionan por el conductor iónico D, él mismo en contacto iónico con el catalizador de oxidación B.

45 El catalizador B está constituido típicamente por un principio activo que incluye metales preciosos (Pt, Pd, Rh) depositado típicamente por adsorción sobre la superficie de un polvo de gran superficie específica, por ejemplo a base de óxido de zirconio y de cerio.

De acuerdo con un modo de realización posible, pero no obligatorio, el catalizador B puede incluir o estar asociado a un material que adsorbe los hidrocarburos, por ejemplo de tipo zeolita.

50 En el modo de realización esquematizado por la figura 2, el material constitutivo de las paredes del filtro es conductor electrónico e iónico por ión O²⁻. En la porosidad del soporte se ha depositado esta vez un sistema de catálisis electroquímica que comprende únicamente el catalizador de reducción A que permite la reducción de los NO_x en N₂ y el catalizador B de oxidación permite la oxidación de los hidrocarburos HC y del CO en CO₂ y H₂O. Como se indica en la figura 2, las partículas de los catalizadores A y B se reparten aleatoriamente en la porosidad

del material soporte y en contacto con éste. En tal configuración, el soporte sirve de electrolito sólido y permite independientemente el aporte de los iones O^{2-} necesarios para la reducción de los hidrocarburos y del CO así como el aporte de los electrones necesarios para la oxidación de los NO_x .

Este modo de realización presenta numerosas ventajas:

- 5 - los electrones necesarios para la reacción de reducción de los NO_x así como los aniones necesarios para la reacción de oxidación de HC y CO se proporcionan convenientemente de modo directo por el soporte, lo que permite garantizar el funcionamiento de la pila con una cantidad de especies conductoras casi constante y no limitada por el tamaño del o de los electrolitos sólidos,
- 10 - por esta razón las reacciones de oxidación y de reducción del sistema electroquímico funcionan casi de manera independiente,
- el funcionamiento del sistema de catálisis electroquímica se mejora puesto que la totalidad de las partículas de catalizadores A y B son activas: la conexión entre los cuatro constituyentes A, B, C y D que forman el sistema electroquímico se realiza necesariamente, cualquiera que sea la disposición relativa de las partículas A y B en la porosidad del material que constituye las paredes.

15 En el modo ilustrado por las figuras 1 y 2, la conducción iónica está garantizada por un material conductor iónico por ión O^{2-} . Por supuesto, sin salir del marco de la invención, se puede utilizar cualquier otro material que garantice este tipo de conducción o una conducción por migración de otros iones (cationes o aniones), en particular los materiales conocidos por su conductividad protónica, o por ión carbonato, tal como se describe en la patente US 6.878.354.

20 Los efectos obtenidos por el modo de realización ilustrado por la figura 1 se han medido y cuantificado de acuerdo con el ejemplo que sigue.

EJEMPLO:

25 En primer lugar se ha sintetizado según técnicas muy conocidas un filtro cerámico ensamblado de SiC cuya porosidad abierta de las paredes filtrantes es cercana al 40% aproximadamente. La síntesis se ha realizado en condiciones que permiten incorporar el dopante Al en una proporción másica de aproximadamente 200 ppm. Tal dopaje ha permitido obtener una estructura que presenta una conductividad electrónica significativamente mejorada, es decir, una resistividad inferior a 10 ohm.cm a 400°C.

30 Más precisamente, la estructura filtrante se obtiene por ensamble de elementos filtrantes de carburo de silicio extrudidos en primer lugar, secados y después cocidos según técnicas muy conocidas y unidos por un cemento de unión según las técnicas descritas por ejemplo en la patente EP 1 142 619. Las partes filtrantes se caracterizan por un conjunto de conductos o canales adyacentes de ejes paralelos entre ellos separados por paredes porosas, obturados por tapones en uno u otro de sus extremos para delimitar conductos de entrada que se abren según una cara de admisión de los gases y conductos de salida que se abren según una cara de evacuación de los gases, de tal manera que el gas atraviesa las paredes porosas.

35 Inicialmente en este ejemplo se han utilizado dos fracciones de granos de carburo de silicio con 200 ppm aproximadamente de contenido másico de Al. Una primera fracción presenta un diámetro medio d_{50} comprendido entre 5 μm y 50 μm , al menos 10% en peso de los granos que componen esta fracción presentan un diámetro superior a 5 μm . La segunda fracción presenta un diámetro medio de los granos inferior a 5 μm . Las dos fracciones se mezclan en una relación en peso igual a 1 con un ligante temporal de tipo metilcelulosa y un agente porógeno orgánico de poli(etileno).

40 Las características geométricas principales del filtro así obtenido se presentan en la tabla 1:

Tabla 1

Geometría de los canales	Cuadrado
Densidad de los canales	180 cpsi (canales por pulgada cuadrada, 1 pulgada = 2,54 cm, o sea 28 canales/cm ² aproximadamente)
Espesor de las paredes	350 μm
Longitud	15,2 cm
Anchura	3,6 cm
Volumen	2,47 litros
Porosidad	47% aproximadamente
Diámetro medio de poros	15 μm aproximadamente

Los catalizadores A y B y el compuesto conductor iónico D se han sintetizado del siguiente modo:

Catalizador A:

Se impregnan 500 g de un polvo de gamma-alúmina, comercializada por Sasol, por una disolución acuosa de nitrato de Ba. El conjunto se seca después a 110°C, después se calcina a 600°C durante 3 horas bajo aire, para obtener un polvo de granos de alúmina revestidos por BaO. Este polvo se impregna después, de acuerdo con técnicas muy conocidas, en una disolución acuosa de cloruro de dinitrodiamina de platino, después se seca a 110°C durante 3 horas, y finalmente se lleva a 250°C durante 2 horas para obtener un catalizador A.

Catalizador B:

Se ponen en suspensión 300 gramos de un polvo de zeolita de tipo Mordenita en una disolución de hidroxinitrato de zirconio, a la que se añade una disolución acuosa de amonio para ajustar a al menos pH 8. La disolución se filtra después, se seca a 110°C, después se calcina a 500°C durante una hora. El polvo así obtenido se dispersa en una disolución acuosa de nitrato de rodio, después se filtra, se seca a 400°C durante una hora para obtener el catalizador B.

Conductor iónico D:

El conductor iónico D utilizado es un polvo de YSZ (polvo de zirconia, grado básico TZ) comercializado por la sociedad Tosoh.

La granulometría de los polvos de catalizadores A, B y del conductor iónico D está adaptada a la porosidad del cuerpo cerámico poroso.

En un segundo paso, la estructura en bruto del filtro se sumerge después en un baño de una disolución acuosa que contiene polvos de los catalizadores A, B y el compuesto D, en proporciones que permiten obtener aproximadamente 2% en peso de cada compuesto sobre el soporte, con respecto al peso total del soporte.

El filtro se impregna por la disolución de acuerdo con un modo de utilización similar al descrito en la patente US 5.866.210. El filtro se seca después a aproximadamente 150°C, después se calienta a una temperatura de aproximadamente 500°C. Se obtiene así un filtro catalítico de acuerdo con la invención.

Las propiedades del filtro catalítico así obtenido se han examinado de acuerdo con diferentes pruebas.

1º) prueba de conversión de los NOx:

Los rendimientos del filtro se han medido a una temperatura de 400°C gracias a las dos mezclas sintéticas de gases según la tabla 2, características de los gases de escape en un funcionamiento de un motor Diesel de mezcla pobre (mezcla 1) y en un funcionamiento de un motor Diesel de mezcla rica (mezcla 2).

Tabla 2

Constituyente	Mezcla 1 (pobre)	Mezcla 2 (rica)
HC (ppm en volumen)	1000	1000
CO (ppm en volumen)	600	600
NO _x (ppm en volumen)	500	500
CO ₂ (% en volumen)	6	6
H ₂ O (% en volumen)	10	10
O ₂ (% en volumen)	10	0,5
N ₂	resto	resto

La prueba se realiza del siguiente modo: la mezcla de gases pobre 1 pasa en primer lugar sobre el filtro catalizado mantenido en un horno eléctrico a 400°C. Cada dos minutos la composición de los gases se hace oscilar sobre la mezcla de gases rica 2 durante 5 segundos, antes de volver a hacerle oscilar sobre la mezcla 1 y así sucesivamente. La composición de los gases que salen del horno se analiza después de la estabilización para conocer la cantidad de NO_x transformada.

La prueba tal como se acaba de describir se ha realizado en las mismas condiciones sobre un filtro que comprende únicamente los catalizadores A y B en las mismas proporciones, y sobre el filtro electrocatalizado que contiene los componentes A, B y D, cuyo método de síntesis se ha descrito anteriormente. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

	Filtro sin D	Filtro electrocatalizado
Porcentaje de conversión de los NO _x (% en volumen)	40	50

2º) prueba de pérdida de carga (pérdida de presión):

Los dos filtros anteriores (no electrocatalizado y electrocatalizado) se han montado sobre banco de motor de prueba con una velocidad de 3000 rev./min y un par de 50 Nm para obtener una carga de hollines en el filtro de 7 g/L de filtro.

- 5 Se ha medido sobre el filtro la pérdida de carga según los métodos de la técnica, para un caudal de aire de 600 m³/h en una corriente de aire ambiente. Por pérdida de carga se tiende, en el sentido de la presente invención, la presión diferencial que existe entre la corriente anterior al filtro y posterior al filtro.

Se realizan pruebas de conversión de NO_x en las mismas condiciones que anteriormente. Se ha verificado que los porcentajes de conversión son similares.

- 10 La pérdida de carga se mide de nuevo sobre los filtros tras una segunda prueba de conversión de los NO_x. De modo sorprendente se ha observado que la pérdida de carga después de esta segunda prueba de conversión es más pequeña sobre el filtro de acuerdo con la invención que la medida sobre el filtro no electrocatalizado. Sin que pueda considerarse como una teoría cualquiera, tal disminución podría explicarse por una acción inesperada del sistema electroquímico de acuerdo con la invención sobre la oxidación de los hollines.

- 15 Los resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4

Pérdida de carga medida en pascales (Pa)	Filtro sin D	Filtro electrocatalizado
con carga de hollines	5100	5300
Tras la carga de hollines de 7g/L	10100	10200
Tras la segunda prueba de conversión de los NO _x	10200	9200

REIVINDICACIONES

1. Estructura para la purificación y la filtración de un gas de escape de un motor diesel, que comprende al menos y preferiblemente una pluralidad de bloques monolíticos en panel, comprendiendo el o dichos bloques un conjunto de conductos o canales adyacentes de ejes paralelos entre ellos separados por paredes porosas, obturados por tapones en uno u otro de sus extremos para delimitar conductos de entrada que se abren según una cara de admisión de los gases y conductos de salida que se abren según una cara de evacuación de los gases, de tal manera que el gas atraviesa las paredes porosas, estando dicha estructura caracterizada porque incorpora un sistema electroquímico de tratamiento de dicho gas constituido por:
- un catalizador A de reducción de las especies contaminantes de tipo NO_x ,
 - un catalizador B de oxidación de hidrocarburos HC,
 - un compuesto C conductor electrónico,
 - un compuesto D conductor iónico,
- estando dichos catalizadores A y B en contacto electrónico por medio del compuesto C y en contacto iónico por medio del compuesto D,
- estando dicha estructura constituida por al menos un material inorgánico poroso y conductor iónico y/o electrónico de tal manera que:
- los catalizadores A y B están dispuestos en la porosidad del material inorgánico,
 - el material inorgánico conductor electrónico, iónico, o iónico y electrónico constituye respectivamente el elemento C, el elemento D o la suma de los elementos C y D de dicho sistema electroquímico.
2. Estructura de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material inorgánico poroso es conductor electrónico y constituye el elemento C del sistema electroquímico.
3. Estructura de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material inorgánico poroso es conductor electrónico y conductor iónico y constituye los elementos C y D del sistema electroquímico.
4. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material inorgánico poroso conductor iónico y/o electrónico se obtiene por un tratamiento de dopaje, de reducción o de oxidación de un material poroso inicialmente nada o poco conductor iónico y/o electrónico.
5. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el material inorgánico poroso conductor iónico y/o electrónico se obtiene por mezcla de un material poroso inicialmente nada o poco conductor iónico y/o electrónico con un material conductor iónico y/o electrónico.
6. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material inorgánico poroso comprende o está constituido por un material inorgánico conductor electrónico de tipo carburo, por ejemplo SiC, o siliciuro, por ejemplo MoSi_2 , o boruro, por ejemplo TiB_2 , o de la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ o de tipo óxidos mixtos de gadolinio y cerio CGO.
7. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material inorgánico poroso comprende o está constituido por un material inorgánico conductor por ión oxígeno de tipo estructural de fluorita, por ejemplo zirconia estabilizada por CaO o por Y_2O_3 , óxidos mixtos de gadolinio y cerio, o de estructura de perovskita de tipo galato, compuestos a base de lantano, por ejemplo LaAlO_3 o LaGaO_3 o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$, o de estructura bimevox, por ejemplo $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$, o de estructura lamox, por ejemplo $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, o de estructura apatítica, por ejemplo $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$.
8. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el material inorgánico poroso comprende o está constituido por un material inorgánico conductor protónico de tipo perovskita, por ejemplo $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ donde M es una tierra rara, por ejemplo el compuesto $\text{SrCe}_x\text{Yb}_{1-x}\text{O}_{3-\alpha}$, o de tipo $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$, por ejemplo el compuesto BaCeO_3 , o incluso un compuesto de la familia $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{ScO}_{3-\alpha}$, por ejemplo $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\alpha}$.
9. Estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el material inorgánico poroso es a base de carburo de silicio SiC.
10. Estructura de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el material inorgánico es a base de SiC dopado, por ejemplo por aluminio o nitrógeno, y de tal manera que su resistividad electrónica sea inferior a 20 Ohm.cm a 400°C.
11. Estructura de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, en la que el material inorgánico poroso comprende o está constituido por una mezcla de carburo de silicio eventualmente dopado y al menos un material inorgánico conductor por ión oxígeno, por ejemplo de tipo estructural de fluorita o de estructura de perovskita o de estructura bimevox o de

estructura lamox o de estructura apatítica o de al menos un material inorgánico conductor protónico, por ejemplo de tipo perovskita, o de tipo $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$, o incluso un compuesto de la familia $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{ScO}_{3-\alpha}$.

- 5 12. Estructura de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, en la que el material inorgánico poroso comprende o está constituido por carburo de silicio eventualmente dopado, en cuya porosidad se deposita una mezcla del catalizador A de reducción, del catalizador B de oxidación y de al menos un material inorgánico conductor por ión oxígeno, por ejemplo de tipo estructural de fluorita, o de estructura de perovskita o de estructura bimevov o de estructura lamox o de estructura apatítica o de al menos un material inorgánico conductor protónico, por ejemplo de tipo perovskita o de tipo $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$, o incluso un compuesto de la familia $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{ScO}_{3-\alpha}$.

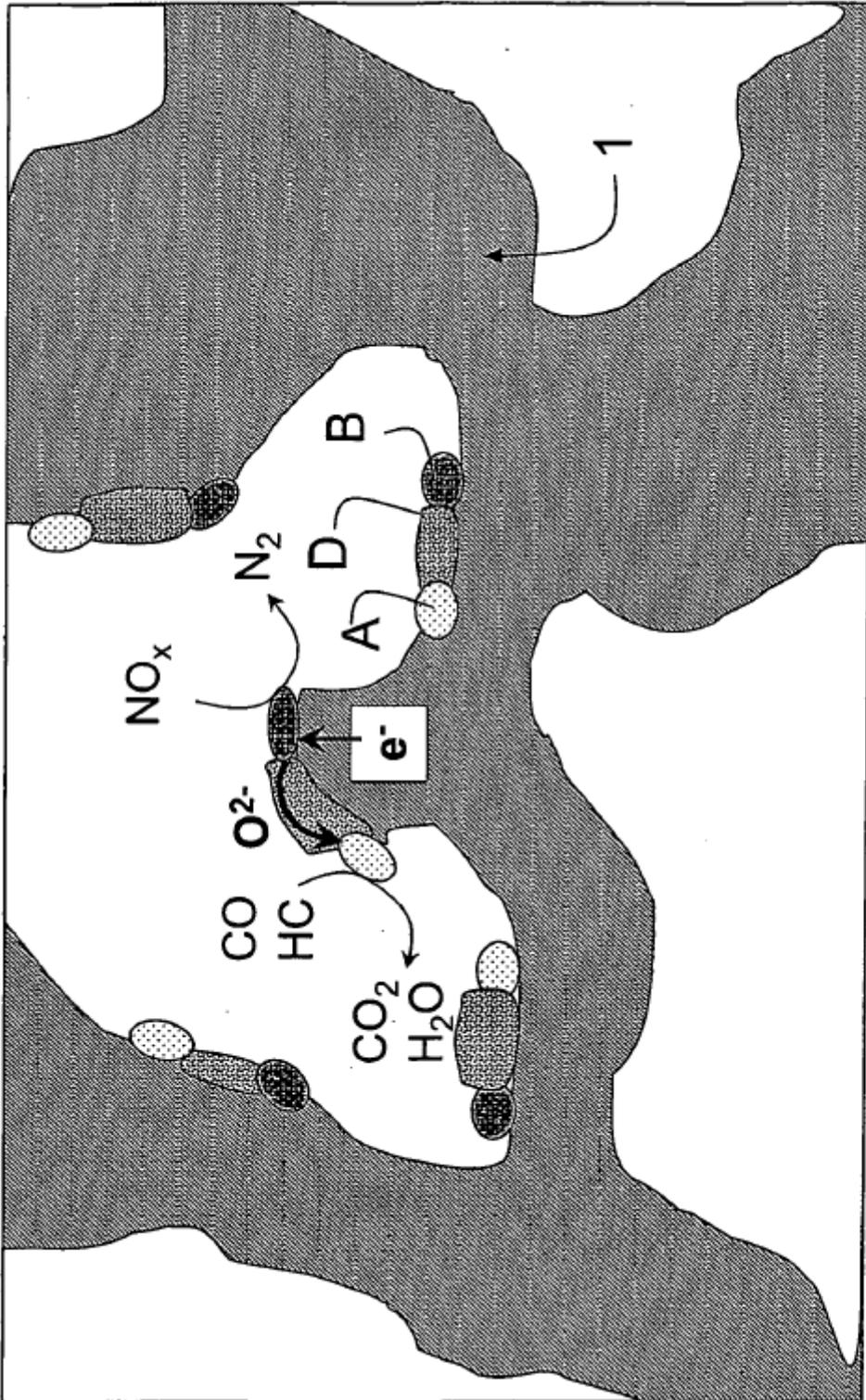


FIG. 1

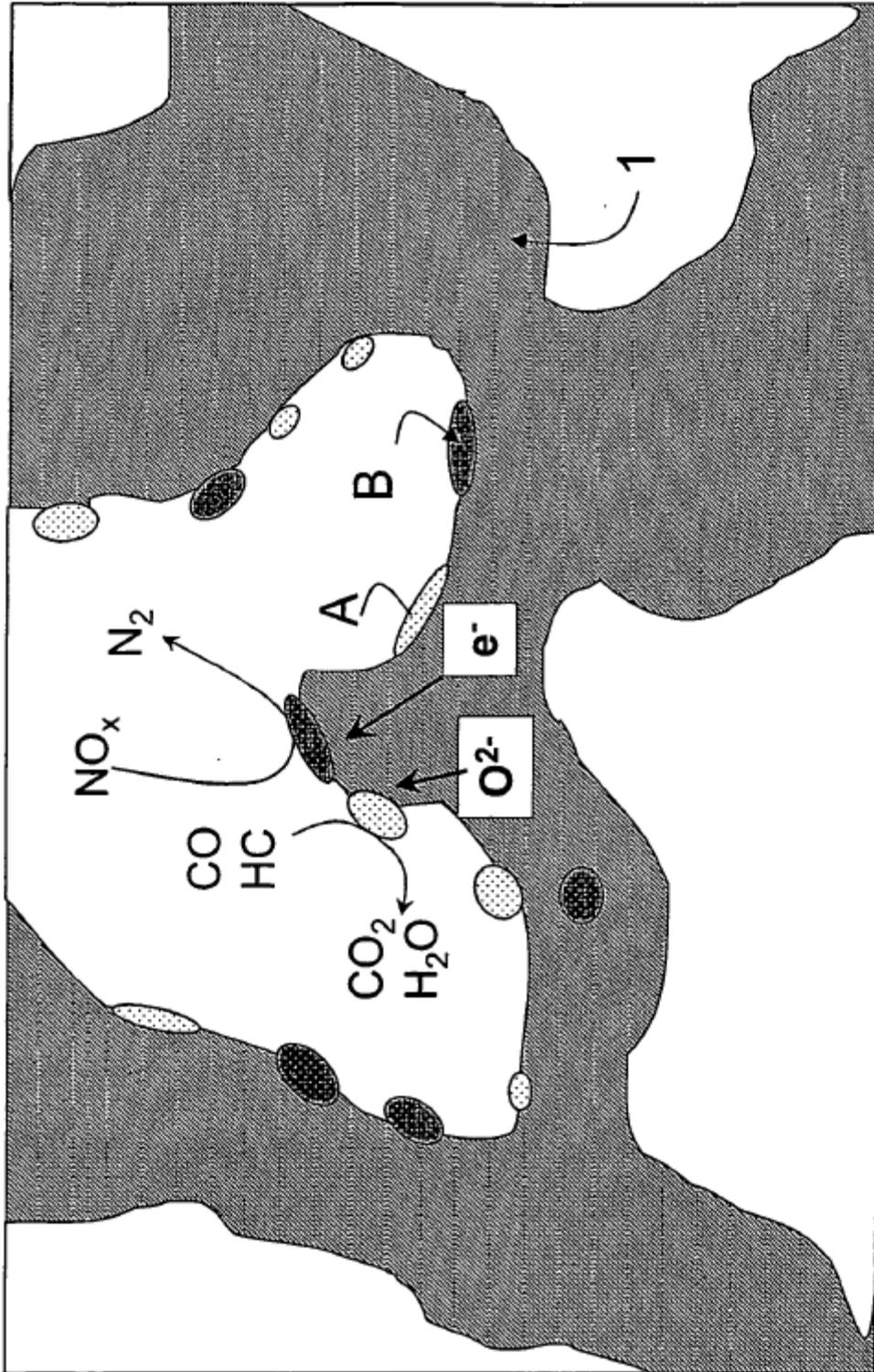


FIG. 2