

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 213**

51 Int. Cl.:
B01D 39/14 (2006.01)
F01N 3/02 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01D 46/00 (2006.01)
B01D 39/20 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06019557 .5**
96 Fecha de presentación: **01.10.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1776994**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.04.2007**

54 Título: **Filtro de retención de catalizador**

30 Prioridad:
29.09.2000 JP 2000299962
23.02.2001 JP 2001048401

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2012

73 Titular/es:
IBIDEN CO., LTD.
1, KANDA-CHO 2-CHOME
OGAKI-SHI, Gifu-KEN 503-8604, JP y
TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA

72 Inventor/es:
Ohno, Kazushige y
Taoka, Noriyuki

74 Agente/Representante:
Miltenyi, Peter

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).

ES 2 385 213 T3

DESCRIPCIÓN

Filtro de retención de catalizador.

Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere a un filtro de retención de catalizador para purificar un gas de escape de un motor. Más particularmente, la invención se refiere a un filtro de retención de catalizador que puede llevar a cabo de forma eficaz la eliminación por oxidación del monóxido de carbono (CO) y el hidrocarburo (HC) y la reducción del óxido de nitrógeno (NOx) incluidos en un gas de escape.

Técnica anterior

- 10 Hasta este momento, como filtro de retención de catalizador para la purificación de un gas de escape en un automóvil existe, por ejemplo, uno de purificación de un gas de escape de un motor diésel. Como se muestra en la FIG. 17(a) y en la FIG. 17(b), un filtro de retención de catalizador 100 se usa formando celdas 101 como una trayectoria de un gas de escape a partir de un cuerpo sinterizado de carburo de silicio poroso en forma de panal y obstruyendo de forma alternativa estas celdas 101. Es común que el filtro de retención de catalizador 100 esté conectado a un lado de escape de un motor diésel y que las partículas (MP: materia particulada) depositadas en el
- 15 filtro 100 y el HC, el CO y similares se descompongan mediante oxidación. Mediante dicha descomposición por oxidación se reduce la pérdida de presión debido a la presencia del filtro, mediante el que el gas de escape puede purificarse sin aplicar una carga al motor y haciendo que el motor se detenga.

- 20 Un filtro 100 de retención de catalizador de ese tipo se divulga en el documento JP-A-5-23512. Esto es, se informa de un filtro en el que el valor promedio de tamaño de poro medido mediante un procedimiento de presión de mercurio está en un intervalo de 1 μm a 15 μm y la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro representada por un logaritmo común del tamaño de poro no es de más de 0,20.

Usando este filtro puede obtenerse una eficacia de captura alta. Sin embargo, cuando la cantidad de catalizador se incrementa para aumentar la reactividad de combustión del hollín, se confirma que la pérdida de presión se hace inesperadamente más alta cuando se captura el hollín durante un tiempo largo.

- 25 Los documentos EP-A-1142619, US-A-4419108, EP-A-0816065, JP-A-9158710, JP-A-9173866, JP-A-9220423 y JP-A-9276708 también divulgan filtros de purificación de gases de escape.

Divulgación de la invención

- 30 La invención se ha centrado en puntos problemáticos existentes en dicha técnica convencional. Uno de sus objetivos es proporcionar un filtro de retención de catalizador que presente una pérdida de presión pequeña del gas de escape. Y también, otro objetivo es proporcionar un filtro de retención de catalizador que pueda potenciar una eficacia de recogida de partículas incluidas en el gas de escape.

- 35 Con el fin de resolver el asunto anterior, los autores han realizado varios estudios y han descubierto un fenómeno inesperado de que la pérdida de presión se ve afectada por el tamaño de poro y la porosidad e incluso cuando el tamaño de poro y la porosidad se hacen grandes, si el catalizador se recubre, la pérdida de presión se hace bastante mayor.

- 40 En la invención descrita en la reivindicación 1, se describe un filtro de retención de catalizador para la purificación de un gas de escape, que comprende partículas de un soporte cerámico con un tamaño de poro promedio de 10 a 250 μm y una porosidad del 40-80 %, en la que una desviación estándar de la distribución del tamaño de poro cuando el tamaño de poro se representa por un logaritmo común es de 0,05 a 0,40 basada en la medida del tamaño de poro promedio mediante un procedimiento de presión de mercurio, comprendiendo dichas partículas una capa de recubrimiento de catalizador que forma un recubrimiento alrededor de las partículas distinto del de las partes unidas sinterizadas de las partículas.

- 45 Además, la formación del recubrimiento de catalizador sobre las partículas del soporte cerámico significa que las partículas cerámicas se sinterizan para formar una estructura de red tridimensional (soporte cerámico) y cuando la estructura de red tridimensional se corta en un sección bidimensional, se forma el recubrimiento de catalizador alrededor de las partículas distinto de la parte unida de las partículas que constituyen el filtro cerámico.

En la invención de la reivindicación 2, se describe un filtro de retención de catalizador, en el que la capa de recubrimiento de catalizador comprende un catalizador, un cocatalizador y un material de soporte.

- 50 En la invención de la reivindicación 3, el catalizador del filtro de retención de catalizador descrito en la reivindicación 1 ó 2 contiene un elemento seleccionado de entre un elemento metal noble, un elemento del grupo VIa de la tabla periódica y un elemento del grupo VIII de la tabla periódica.

En la invención de la reivindicación 4, el cocatalizador del filtro de retención de catalizador descrito en la reivindicaciones 1-3 es al menos un elemento seleccionado de entre cerio, lantano, bario y calcio o uno de sus

compuestos.

En la invención de la reivindicación 5, el material de soporte del filtro de retención de catalizador descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 contiene al menos uno seleccionado de entre alúmina, circonia, titania y sílice.

- 5 En la invención de la reivindicación 6, el soporte cerámico del filtro de retención de catalizador descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 es carburo de silicio, nitruro de silicio, cordierita, mullita, sialón, sílice o fosfato de circonio.

- 10 En la invención de la reivindicación 7, el soporte cerámico del filtro de retención de catalizador descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 tiene una estructura de panal con numerosos orificios pasantes definida por paredes de celdas.

En la invención de la reivindicación 8, el soporte cerámico del filtro de retención de catalizador descrito en la reivindicación 7 tiene un patrón ajedrezado formado cerrando alternativamente ambas partes de extremo con cuerpos de cierre.

- 15 En la invención de la reivindicación 9, el tamaño de poro promedio del filtro de retención de catalizador descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 se mide mediante un procedimiento de presión de mercurio y la desviación estándar (DE1) de la distribución del tamaño de poro cuando el tamaño de poro se representa por un logaritmo común no es de más de 0,20.

La función de la invención se describirá a continuación.

- 20 De acuerdo con la invención descrita en la reivindicación 1, la capa de recubrimiento de catalizador se forma sobre las superficies de las partículas que constituyen el soporte cerámico. Cuando el tamaño de poro promedio es de menos de 10 μm , la pérdida de presión se incrementa considerablemente debido a que el tamaño de poro se reduce por la capa de recubrimiento de catalizador. Y también, a medida que el tamaño de poro promedio se hace mayor, se suprime el incremento de la pérdida de presión por la capa de recubrimiento de catalizador. Sin embargo, cuando se captura hollín, si el tamaño de poro excede de 250 μm el tamaño de poro se vuelve demasiado grande y el hollín depositado sobre la superficie del soporte cerámico se inserta en el interior de la pared cerámica a través de dichos poros grandes para obstruir una de sus partes de paso de gas, de manera que se considera que la pérdida de presión se incrementa de forma inversamente proporcional, independientemente de un tamaño de poro mayor. Por otra parte, cuando la porosidad es de menos del 40 %, la parte de paso del gas se obstruye con la capa de recubrimiento de catalizador y, por tanto, la pérdida de presión se hace mayor. Si bien, cuando excede del 70 %, la capa de recubrimiento de catalizador es apta para adherirla copiosamente, pero se despega fácilmente y, por tanto, la capa de recubrimiento de catalizador despegada se deposita en los poros para incrementar la pérdida de presión. Si además excede del 80 %, la pérdida de presión se incrementa más y no tiene utilidad práctica.

- 35 Además, cuando se aplica el catalizador a la cara interna de la pared del soporte cerámico como se describe en el documento JP-A-5-23512 (fig. 18), si el hollín se captura durante un tiempo largo, la capa depositada de hollín se forma sobre la superficie y, por tanto, la pérdida de presión se hace mayor.

Sin embargo, de acuerdo con la invención, la pérdida de presión no se hace mayor ni siquiera si se captura el hollín durante un tiempo largo, de manera que el filtro de acuerdo con la invención puede usarse durante un tiempo largo y es excelente en el uso práctico.

- 40 De acuerdo con la invención de la reivindicación 3, puede reducirse el deterioro a través de tóxicos (tóxico de plomo, tóxico de fósforo, tóxico de azufre) y también puede hacerse pequeña la degradación térmica, de manera que puede mejorarse la durabilidad del filtro de retención de catalizador.

De acuerdo con la invención de la reivindicación 4, se usa el cocatalizador seleccionado de al menos un elemento de cerio, lantano, bario y calcio o uno de sus compuestos, de manera que puede mejorarse la durabilidad del catalizador.

- 45 De acuerdo con la invención de la reivindicación 5, el material de soporte está fabricado de al menos uno seleccionado de entre alúmina, circonia, titania y sílice. Por lo tanto, es posible promover la separación del componente de azufre que obstruye la actividad del catalizador del soporte cerámico. En particular, cuando se usa el filtro de retención de catalizador para purificar el gas de escape del motor diésel, se incluye una gran cantidad de componente de azufre en un combustible, de manera que es eficaz usar los óxidos anteriores en el soporte cerámico.

De acuerdo con la invención de la reivindicación 6, el soporte cerámico es de carburo de silicio, nitruro de silicio, cordierita, mullita, sialón, sílice o fosfato de circonio, de manera que puede proporcionarse el filtro de retención de catalizador con excelente resistencia al calor y conductividad térmica.

De acuerdo con la invención de la reivindicación 7, el soporte cerámico tiene una estructura de panal, de manera

que la zona de contacto que puede poner en contacto el gas de escape con el catalizador se hace grande. Como consecuencia, puede mejorarse el rendimiento de la purificación.

De acuerdo con la invención de la reivindicación 8, ambas partes de extremo del soporte cerámico se cierran alternativamente con elementos de cierre en un patrón ajedrezado, de manera que el gas de escape que invade un extremo del soporte cerámico siempre pasa a través de la pared de la celda para descargar desde el otro extremo. Por lo tanto, el rendimiento de la purificación puede mejorarse adicionalmente.

De acuerdo con la invención, cuando la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro excede de 0,40 o cuando el tamaño de poro no se distribuye dentro de un intervalo estrecho y el tamaño no es constante, si el catalizador se recubre, la suspensión que retiene el catalizador se recoge fácilmente en una parte más fina que una parte gruesa a través de un fenómeno de capilaridad. Por lo tanto, se provoca una mayor diferencia en el tamaño de poro. Como consecuencia, la trayectoria de paso del gas de la pared de filtro se hace uniforme por la capa de recubrimiento de catalizador y el hollín pasa a través de una parte que tiene un tamaño mayor. Con este fin, la eficacia de captura se reduce.

Además, es deseable que la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro sea de 0,05-0,40. En este caso, la resistencia cuando el catalizador se recubre sobre la partícula cerámica es más alta (fig. 19(c)).

Cuando la desviación estándar es de menos de 0,05, el tamaño de poro se vuelve demasiado uniforme y, por tanto, las grietas avanzan con facilidad y la resistencia a la fractura disminuye. Si bien cuando la desviación estándar excede de 0,40, existen los poros grandes y, por tanto, la resistencia a la fractura se reduce considerablemente.

Además, tal relación entre la resistencia a la fractura y la distribución del tamaño de poro es un problema peculiar producido cuando el catalizador se recubre sobre las partículas cerámicas.

Este problema no se produce cuando el catalizador se recubre simplemente sobre la superficie de la pared del soporte cerámico.

Sin embargo, se considera que, cuando la capa de catalizador se forma sobre las partículas cerámicas, si la temperatura se eleva a aproximadamente 300 °C, dado que la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre la capa de recubrimiento de catalizador tal como un metal catalizador, alúmina o similares y el material cerámico que constituye el soporte del catalizador es grande, la capa de recubrimiento de catalizador se expande térmicamente para aumentar la distancia entre las partículas para, de este modo, provocar las grietas. Para este fin, cuando la distribución del tamaño de poro es uniforme, la temperatura del filtro se eleva cuando está en uso y, por tanto, la grieta aumenta y se provoca la disminución de la resistencia. Y también, cuando la distribución del tamaño de poro es grande, se hace llamativa la disminución de la resistencia en una parte con un tamaño de poro grande y también se reduce la resistencia. Por lo tanto, cuando la capa de catalizador se forma sobre las partículas cerámicas, la diferencia de resistencia la provoca la desviación estándar del tamaño de poro.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista esquemática de una realización del soporte de catalizador de acuerdo con la invención.

La FIG. 2 es una vista en perspectiva aumentada de una parte del soporte de catalizador.

La FIG. 3 es una vista conceptual de una realización de la película fina de alúmina.

La FIG. 4 es una vista diagramática de una propiedad de pérdida de presión.

La FIG. 5 es una fotografía que muestra una estructura de partícula de SiC en el soporte de catalizador.

La FIG. 6(a) es una vista diagramática que muestra un estado en que se captura hollín sobre una capa de superficie en el caso de un tamaño de poro más pequeño. La FIG. 6(b) es una vista diagramática que muestra un estado en que se captura hollín en una capa profunda en el caso de un tamaño de poro adecuado. La FIG. 6(c) es una vista diagramática que muestra un estado en que el tamaño de poro es grande y, por tanto, el hollín se encuentra formando un puente entre las caras internas. La FIG. 6(d) es una vista diagramática que muestra un estado en que la capa de recubrimiento de catalizador está presente sobre una capa de superficie en el caso de una porosidad baja. La FIG. 6(e) es una vista diagramática que muestra un estado en que la capa de recubrimiento de catalizador se despega para laminarse sobre los poros en el caso de una porosidad alta. La FIG. 6(f) es una vista diagramática que muestra un estado en que el tamaño de poro no es constante y el catalizador se agrega. La FIG. 6(g) es una vista diagramática que muestra un estado en que el catalizador se dispersa uniformemente sin afectar a la uniformidad del tamaño de poro.

La FIG. 7 es una gráfica comparativa de una resistencia al calor del ejemplo de prueba 1.

La FIG. 8 es una gráfica comparativa de una propiedad de pérdida de presión del ejemplo de prueba 2.

La FIG. 9 es una gráfica comparativa de resistencias al calor de la película fina de alúmina y el catalizador en el

ejemplo de prueba 2.

La FIG. 10 es una gráfica comparativa de una propiedad de combustión del hollín del ejemplo de prueba 2.

La FIG. 11 es una gráfica comparativa de una propiedad de purificación de THC, CO del ejemplo de prueba 2.

5 La FIG. 12 es una vista diagramática que muestra un mecanismo de mejora de la tasa de oxidación mediante la adición de CeO_2 .

La FIG. 13 es una gráfica comparativa de la propiedad de oxidación del hollín que afecta a la propiedad de regeneración del FPD.

La FIG. 14 es una gráfica comparativa de la tasa de regeneración (combustión) que afectan a la propiedad de regeneración del FPD.

10 La FIG. 15 es una gráfica comparativa de una proporción de regeneración del FPD.

La Fig. 16 es una gráfica que muestra estados de distribución del tamaño de poro de un filtro del ejemplo y del ejemplo comparativo.

La FIG. 17 es una vista esquemática de un soporte de catalizador de la técnica convencional.

La FIG. 18 es una vista conceptual de una capa de alúmina de imprimación.

15 La FIG. 19(a) es una gráfica que muestra los resultados del ejemplo entre el tamaño de poro, porosidad y la pérdida de presión. La FIG. 19(b) es una gráfica que muestra la relación entre la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro tomada por un logaritmo natural y la eficacia de captura. La FIG. 19(c) es una gráfica que muestra la relación entre la desviación estándar y la resistencia a la flexión promedio basada en el recubrimiento de catalizador.

20 **Mejor forma de llevar a cabo la invención**

Una realización de la invención se explicará en detalle con referencia a los dibujos adjuntos a continuación.

25 Como se muestra en las Fig. 1-3, un filtro 10 de retención de catalizador de acuerdo con una realización de la invención comprende un material cerámico que contiene silicio, por ejemplo, un soporte 15 cerámico fabricado de un cuerpo sinterizado cerámico que contiene silicio poroso, siendo el material cerámico que contiene silicio, carburo de silicio como una realización preferible. En el soporte 15 cerámico hay paredes 12 de celdas. Las superficies de partículas 4 de SiC sinterizadas que constituyen la pared 12 de la celda están cubiertas de manera individual con una capa 2 de recubrimiento de catalizador con un espesor determinado.

30 La capa 2 de recubrimiento comprende un catalizador y un cocatalizador retenidos sobre un elemento de soporte. En esta realización, el elemento de soporte es una película 3 fina fabricada de alúmina (Al_2O_3) (en lo sucesivo denominada película fina de alúmina). Además de la alúmina, puede cambiarse opcionalmente, a no ser que al menos uno seleccionado de entre circonia (dióxido de circonio: ZrO_2), titania (óxido de titanio: TiO_2) y sílice (óxido de silicio: SiO_2) esté incluido.

35 Concretamente, existen ZrO_2 , TiO_2 o SiO_2 como un tipo de los óxidos. Como dos tipos de los óxidos existen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ o $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. Como tres tipos de los óxidos existen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ o $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Como cuatro tipos de los óxidos existe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

40 Como el soporte 15 cerámico que contiene silicio, pueden usarse los obtenidos moliendo polvo cerámico perteneciente a un óxido cerámico tal como polvo de carburo de silicio, polvo de nitruro de silicio o un óxido cerámico tal como sialón, mullita, cordierita o similar con un aglutinante orgánico, un lubricante, un plastificador y agua y dándole forma por extrusión y sinterizado. Por tanto, se forma un filtro de tipo panal con flujo de pared como se muestra en la FIG. 1(a), FIG. (b) y FIG. 2.

La invención se describe con referencia a un ejemplo de uso de un cuerpo sinterizado de SiC como el soporte 15 cerámico que contiene silicio.

45 El soporte 15 cerámico está construido con un cuerpo sinterizado de SiC en el que se forman numerosas celdas 11 como orificios pasantes en su dirección axial con forma de sección aproximadamente cuadrada. Estas celdas 11 están separadas entre sí por medio de paredes 12 de celdas. Las partes de abertura de cada célula 11 están cerradas en una cara lateral de extremo con un elemento 14 de cierre y abiertas en la otra cara lateral de extremo de la celda 11. Por lo tanto, las partes de abertura y las partes de cierre como un todo están dispuestas de forma alterna en cada cara lateral de extremo con el fin de indicar el llamado patrón ajedrezado. En el soporte 15 cerámico fabricado a partir del cuerpo sinterizado de SiC se forman muchas celdas 11, cada una con una forma de sección cuadrada. En otras palabras, el soporte 15 cerámico tiene una estructura de panal.

Además, la densidad de una celda 11 es de 200-350 celdas/pulgada cuadrada. Esto es, aproximadamente la mitad de muchas celdas 11 están abiertas en las caras del extremo lateral anterior y el resto de las celdas están abiertas en las caras de extremo lateral posterior. El espesor de la pared 12 de la celda que separa las celdas 11 se ajusta para que sea de aproximadamente 0,4 mm.

5 El soporte 15 cerámico fabricado del cuerpo sinterizado de SiC tiene una estructura de separación con paredes 12 de celda porosas como se muestra en la FIG. 3(a). Como se muestra mediante una curva C1 en una gráfica de la FIG. 16, el soporte 15 cerámico debe tener un tamaño de poro promedio m_1 de 10-250 μm medido mediante un procedimiento de presión de mercurio. Preferentemente, el tamaño de poro promedio m_1 está en un intervalo de 10-150 μm o 10-100 μm .

10 Cuando la pared 12 de la celda tiene un tamaño de poro tal, es preferible capturar partículas finas. Esto es, cuando el tamaño de poro promedio m_1 de la pared 12 de la celda se ajusta en el intervalo anterior, pueden capturarse las partículas diésel incluidas en el gas de escape con una pérdida de presión baja. Cuando el tamaño de poro promedio es de menos de 10 μm , como se muestra en la FIG. 6(a), el tamaño de poro se hace más pequeño por la capa 2 de recubrimiento de catalizador y, por tanto, la pérdida de presión se incrementa considerablemente para provocar la detención del motor. Y también, a medida que el tamaño de poro promedio se hace grande, se suprime el incremento de la pérdida de presión por la capa 2 de recubrimiento de catalizador. Sin embargo, como se muestra en la FIG. 6(b), cuando se captura el hollín 16, el hollín 16 se deposita equitativamente en los poros interiores de la pared cuando el tamaño de poro excede de 50 μm (filtración de capa profunda). Además, como se muestra en la FIG. 6(c), cuando el tamaño de poro excede de 250 μm , existen claramente agregados de hollín y hollín 17 formando puentes entre los poros de la pared. El hollín 16 es un agregado de partículas secundario de partículas finas de carbono que degrada la permeación del gas y, por tanto, la pérdida de presión se hace muy alta cuando pasa a través de la capa de hollín. Por lo tanto, es posible controlar el incremento de la pérdida de presión cuando el tamaño de poro promedio se ajusta al intervalo anterior.

25 Como se muestra en la FIG. 6(d), cuando la porosidad es de menos del 40 %, el soporte se densifica por la capa 2 de recubrimiento de catalizador requerida como mínimo para incrementar la pérdida de presión. Por otra parte, como se muestra en la FIG. 6(e), a medida que la porosidad se hace alta, se incrementa la región ocupada por la capa 2 de recubrimiento de catalizador, pero el área de superficie de las partículas es menor y el espesor de la capa 2 de recubrimiento de catalizador se hace espeso y la resistencia al despegado se reduce. Como consecuencia, cuando la porosidad excede del 70 %, la fuerza de adhesión debida a la resistencia al paso del gas cerca del catalizador no se mantiene y la capa 2 de recubrimiento de catalizador se despegue y el catalizador 18 despegado se deposita en los poros para incrementar la pérdida de presión. Cuando la porosidad excede del 80 %, esta tendencia es más grande y el poro se obstruye parcialmente con el catalizador 18 despegado para producir la pérdida de presión considerable.

35 Como se muestra en la gráfica de la FIG. 16, es necesario que la desviación estándar D1 de la distribución del tamaño de poro cuando el tamaño de poro está representado por un logaritmo común no sea de más de 0,40. Además, la desviación estándar D1, preferentemente, no es de más de 0,30, en particular no más de 0,20. Además, el número de grado de la FIG. 16 se muestra mediante volumen de poro diferencial logarítmico $V1d(n)$. Esto es,

$$V1d(1)=0,$$

$$V1d(n) = \{V(n) - V(n-1)\} / \{\log [D(n-1)] - \log [D(n)]\} \quad (n \geq 2)$$

40 en la que D(n) es un diámetro de un poro fino y V(n) es un volumen de poro calculado.

45 Cuando la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro no es de menos de 0,40 o cuando el tamaño de poro se dispersa sin que se distribuya en el intervalo estrecho limitado, si el catalizador está recubierto, como se muestra en la FIG. 6(f), la suspensión que retiene el catalizador se recoge fácilmente en una parte más fina de los poros que una parte gruesa de ellos a través de un fenómeno de capilaridad. Como consecuencia, se provoca una mayor diferencia en el tamaño de poro. Por lo tanto, la trayectoria de flujo del gas en la pared del filtro se hace uniforme por la capa de recubrimiento de catalizador y, por tanto, el hollín 16 pasa con facilidad a través de poros que tienen una gran tamaño. En consecuencia, la eficacia de captura se degrada. Esto es, como se muestra en la FIG. 6(g), cuando el número de poros que satisfacen un intervalo preferible de captura de la desviación estándar de no más de 0,40 es relativamente alto, mejora la eficacia de captura. Y también, cuando la desviación estándar se ajusta para que no sea de más de 0,20, la eficacia de captura mejora más y la reacción del catalizador se hace mejor.

Además, es deseable que la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro sea de 0,05-0,40. Debido a que la fuerza cuando el catalizador se recubre sobre las partículas cerámicas es más alta (FIG. 19(c)).

55 Cuando la desviación estándar es de menos de 0,05, el tamaño de poro es demasiado uniforme y las grietas avanzan con facilidad debido al aumento de temperatura y la resistencia a la fractura disminuye. Por otra parte, cuando la desviación estándar es de más de 0,40, pueden obtenerse poros grandes y la resistencia a la fractura se reduce considerablemente. Esto es, cuando la capa de catalizador se forma sobre las partículas cerámicas, si la temperatura se eleva a 300 °C, se considera que la capa de recubrimiento de catalizador de metal catalizador,

alúmina y similares se expande para agrandar un espacio entre las partículas para, de este modo, provocar la grieta debido a que existe una diferencia en el coeficiente de expansión térmica con el soporte de catalizador. Por lo tanto, cuando la distribución del tamaño de poro es uniforme, la temperatura del filtro cuando está en uso aumenta y, por tanto, la grieta progresa y la resistencia se reduce. Y también, cuando la distribución del tamaño de poro es grande, se hace destacable la disminución de la resistencia en la parte con un tamaño de poro grande y se reduce la resistencia. Por lo tanto, cuando se forma la capa de catalizador sobre las partículas cerámicas, se provoca la diferencia en la resistencia.

Como se menciona anteriormente, el tamaño de poro promedio del soporte 15 cerámico se ajusta a 10-250 μm y la porosidad del soporte 15 cerámico se ajusta al 40-80 %, de modo que la pérdida de presión puede reducirse, pero también puede mejorarse la resistencia mecánica. Además, puede potenciarse la eficacia de captura de partículas incluidas en el gas de escape.

En el caso de producir un soporte 15 cerámico tal, se componen y usan, por ejemplo, polvo de carburo de silicio con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 10-300 μm , polvo de carburo de silicio con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,1-5 μm y, si es necesario, polvo de carburo de silicio con un tamaño de partícula promedio mediano como material de partida y aproximadamente 6-50 partes en peso de metilcelulosa como aglutinante basado en 100 partes en peso de polvo cerámico, aproximadamente 0-50 partes en peso de un agente formador de poros fabricado de una sustancia que se disipa por calor en una etapa antes de alcanzar una temperatura de sinterización del material cerámico para formar una porosidad y un tamaño de poro determinados basados en 100 partes en peso del polvo cerámico y 10-50 partes en peso de una dispersión de un disolvente orgánico y agua basada en 100 partes en peso del polvo cerámico.

Después, dichos materiales de partida compuestos se mezclan y se muelen y se les da forma de panal a través de una conformación por extrusión, y una parte de las celdas resultantes se cierran con un patrón ajedrezado. A continuación, el cuerpo con forma se seca a 100-200 $^{\circ}\text{C}$, se desengrasa a 300-500 $^{\circ}\text{C}$ y se cuece en una atmósfera inerte a 1800-2400 $^{\circ}\text{C}$ durante 4-30 horas para obtener un soporte 15 cerámico deseado.

El soporte 15 cerámico con un tamaño de poro promedio y una porosidad relativamente grandes de acuerdo con la realización de la invención puede prepararse, por ejemplo, mediante el procedimiento siguiente.

Esto es, el agente formador de poros fabricado de la sustancia que se disipa por calor en una etapa antes de alcanzar la temperatura de sinterización del material cerámico se añade previamente al cuerpo con forma fabricado de los materiales de partida cerámicos y se lleva a cabo la cocción en dicho estado. Como consecuencia, puede obtenerse un cuerpo sinterizado poroso con poros grandes en su matriz.

Cuando se lleva a cabo la cocción en un estado de adición del agente formador de poros, el agente formador de poros se disipa por calor en una etapa antes de alcanzar la temperatura de sinterización del material cerámico y se forma un poro grande en un lugar que corresponde a la presencia del agente formador de poros. Por lo tanto, puede formarse el poro grande con el tamaño y la forma deseados de manera relativamente sencilla y segura. Además, el agente formador de poros se disipa y apenas permanece en la textura del soporte 15 cerámico. Por lo tanto, este procedimiento tiene la virtud de que la degradación de las propiedades del cuerpo sinterizado debidas a la incorporación de impurezas puede evitarse previamente.

Es favorable que el agente formador de poros se añada en una etapa de preparación del material cerámico de partida y se muele uniformemente con los demás materiales. Es favorable que el agente formador de poros sea concretamente una sustancia que se disipa por calor en una etapa antes de alcanzar la temperatura de sinterización del carburo de silicio (aproximadamente 2.200 $^{\circ}\text{C}$). La expresión "que se disipa por calor" quiere decir que la sustancia se pierde sustancialmente del cuerpo sinterizado por sublimación, evaporación, descomposición, reacción de la sinterización o similares mediante calor. Es deseable que la temperatura de disipación sea baja y, concretamente, no es más alta de 1000 $^{\circ}\text{C}$ y en particular es preferible que no sea más alta de 500 $^{\circ}\text{C}$. A medida que la temperatura de disipación se hace menor, la probabilidad de retener la impureza en el soporte 15 cerámico es menor y contribuye a la mejora de la proporción de carburo de silicio. Sin embargo, es deseable que el agente formador de poros no vaya acompañado de la formación de espuma en la disipación. Debido a que, en caso de que el agente formador de poros vaya acompañado por la formación de espuma, es difícil formar grandes poros grandes con tamaño y forma uniformes, lo que tiene el riesgo de influir en la calidad del soporte 15 cerámico.

Como un ejemplo preferible del agente formador de poros, están las partículas de resina sintética y similares. Además de este ejemplo, puede usarse partículas fabricadas de un polímero orgánico tal como almidón y similares. En esta realización, se usa un agente formador de poros granular esférico fabricado de la resina sintética.

La ventaja de usar las partículas de la resina sintética como el agente formador de poros reside en que se disipa con seguridad por calor en una etapa relativamente prematura antes de alcanzar la temperatura de sinterización del carburo de silicio. Y también, la resina sintética se compone de una estructura molecular relativamente sencilla y presenta una posibilidad pequeña de producir un compuesto complejo por calentamiento y, por tanto, las impurezas que tienen como resultado la degradación de las propiedades del cuerpo sinterizado apenas permanecen en el soporte 15 cerámico. Además, la resina sintética es un material relativamente barato y no provoca el incremento del

coste de producción del soporte 15 cerámico.

Además, la forma del agente formador de poros no se limita a la esfera, sino que puede ser, por ejemplo, una esfera alargada, un cubo, un bulto indefinido, una columna, una placa o similar. El tamaño de partícula promedio del agente formador de poros puede ajustarse al tamaño de poro objetivo, por ejemplo, aproximadamente 5 μm -250 μm . Y también, en cuanto al ajuste de la porosidad, el agente formador de poros que se disipa por cocción se añade al material de partida en una cantidad requerida a partir de un cálculo de volumen de disipación para una porosidad deseada.

Como un procedimiento para retener el catalizador, no se limita en particular al siguiente procedimiento, pero es eficaz cubrir la superficie de la pared 12 de la celda que constituye sustancialmente el soporte 15 cerámico, en particular la superficie de cada partícula 4 de SiC que constituye la pared 12 de la celda con la película 3 fina de alúmina que contiene óxidos de tierras raras. Con más precisión, las superficies de las partículas 4 de SiC del cuerpo sinterizado de SiC que constituyen la pared 12 de la celda se cubren individualmente con la película 3 fina de alúmina que contiene óxidos de tierras raras por diversos procedimientos.

Además, la FIG. 17(b) muestra dicha técnica convencional en la que la capa 2 de recubrimiento de catalizador se cubre y se forma de manera uniforme sobre la superficie de la pared 12 de la celda por un procedimiento de imprimación, mientras que la FIG. 3(a) y la FIG. 3(b) son vistas diagramáticas de realizaciones del soporte 15 cerámico de acuerdo con la invención. Esta última muestra un estado en que las superficies de las partículas de SiC que constituyen la pared 12 de la celda se cubren individualmente con la película 3 fina de alúmina que contiene óxidos de tierras raras (en lo sucesivo abreviada como película 3 fina de alúmina).

Por tanto, la estructura característica anterior del filtro 10 de retención de catalizador 10 de acuerdo con la invención es diferente de la técnica convencional en la que la cara de la pared 12 de la celda para el gas de escape se cubre de manera sencilla y uniforme con la capa 2 de recubrimiento de catalizador. Por ejemplo, cuando la pared 12 de la celda se cubre de manera uniforme como en la técnica convencional, los huecos entre partículas 4 de SiC se obstruyen y se cierran para obstaculizar la permeación. Por el contrario, el soporte 15 cerámico usado en la realización de la invención tiene una estructura en que cada superficie de las partículas de SiC que constituyen la pared 12 de la celda se cubre individualmente con la película 3 fina de alúmina.

Por lo tanto, en la realización de la invención, los poros de la pared 12 de la celda en sí, es decir, los espacios producidos entre las partículas 4 de SiC no están totalmente obstruidos y los poros se mantienen como son. Como consecuencia, la pérdida de presión puede hacerse considerablemente menor en comparación con la capa 2 de recubrimiento de catalizador. Y también, la película 3 fina de alúmina cubre individualmente cada partícula 4 de SiC en sí, de manera que la película fina no se despegue de la pared 12 de la celda en el lavado con agua. Como consecuencia, puede mejorarse la resistencia al lavado. Además, la zona de contacto entre el gas de escape y el catalizador se hace grande. Como consecuencia, puede promoverse la oxidación del CO y el HC del gas de escape.

Ahora, se describen a continuación la propiedad de pérdida de presión, la resistencia al calor, la resistencia al lavado y la propiedad de regeneración de la película 3 fina de alúmina.

(Propiedad de pérdida de presión de la película 3 fina de alúmina)

En general, la propiedad de pérdida de presión cuando el gas de escape pasa a través de la pared 12 de la celda se considera como sigue. Esto es, la pérdida de presión cuando el gas de escape diésel pasa a través del soporte 15 cerámico puede mostrarse en la FIG. 4. En este caso, las resistencias ΔP_1 , ΔP_2 , ΔP_3 dependen de la estructura de celda del filtro, respectivamente, y son un valor constante $\Delta p_i = (\Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3)$ independientemente del lapso de tiempo tal como una deposición de partículas diésel y similares, que se denomina una pérdida de presión inicial. Por otro lado, ΔP_4 es la resistencia cuando se pasa a través de partículas diésel depositadas y es un valor mayor que 2-3 veces la pérdida de presión inicial.

Dado que un área de superficie específica del soporte 15 cerámico que tiene una estructura de celda de 14/200 es de 8,931 cm^2/cm^3 y una densidad del soporte 15 cerámico es de 0,675 g/cm^3 , un área de superficie específica de la pared 12 de la celda es de 0,0013 m^2/g . Por otro lado, un área de superficie específica de un poro de la pared 12 de la celda es de 0,12 m^2/g medida mediante un procedimiento de presión de mercurio, y el poro tiene un área de superficie de aproximadamente 50-100 veces. Esto significa que cuando la película 3 fina de alúmina se forma sobre la superficie de la pared 3 de la celda al mismo peso, si cada superficie de las partículas 4 de SiC que constituyen la pared 12 de la celda se cubre individualmente en comparación con el caso de cubrir de manera sencilla y uniforme la superficie de la pared 12 de la celda, puede hacerse que el espesor de la película 3 fina de alúmina sea de 1/50-1/100 para obtener el mismo efecto.

Esto es, cuando la película 3 fina de alúmina se forma uniformemente según la técnica convencional tal como la imprimación, con el fin de recubrir alúmina de aproximadamente el 3 % en masa necesaria para la activación del catalizador, se requiere que el espesor de la película 3 fina de alúmina sea de 50 μm . En este caso, a medida que se pierde presión, se incrementa la resistencia al pasar a través de la película 3 fina de alúmina además de la resistencia ΔP_3 al pasar a través de la pared 2 de la celda. Además, la abertura es pequeña y ΔP_1 se hace grande.

Para este fin, la pérdida de presión es considerablemente grande en comparación con el filtro no recubierto con la alúmina y esta tendencia se hace más destacable cuando las partículas se depositan en el filtro.

En este punto, cuando la alúmina recubre las superficies de las partículas 4 de SiC que constituyen la pared 12 de la celda como en el soporte 15 cerámico usado en la invención, con el fin de formar la película fina de alúmina de aproximadamente el 3 % en masa necesaria para la activación del catalizador, el espesor es de aproximadamente 0,5 μm como máximo. En este caso, a medida que aumenta la pérdida de presión, la resistencia ΔP_3 se incrementa ligeramente, pero las demás pérdidas de presión se ignoran sustancialmente y, por tanto, la propiedad de pérdida de presión se mejora considerablemente en comparación con la capa de alúmina formada por el procedimiento de imprimación convencional.

10 (Resistencia al calor de la película 3 fina de alúmina)

En general, la alúmina tiene un área de superficie específica más alta y es adecuada como una película para retener el catalizador. En particular, se desea desarrollar el filtro 10 de retención de catalizador que funcione de forma estable a una temperatura más alta y que tenga una resistencia al calor alta al mismo tiempo, de manera que también es necesario que la película 3 fina de alúmina tenga una resistencia al calor más alta.

En este punto, de acuerdo con la realización de la invención, (1) la forma de cada partícula de alúmina se convierte en una fibra fina y (2) se incluye un óxido de tierras raras tal como ceria (óxido de cerio) o similar con el fin de mejorar la resistencia al calor de la alúmina.

En particular, los puntos de contacto entre partículas de alúmina pueden reducirse adoptando la construcción de la anterior (1) y el crecimiento de grano se controla mediante la reducción de la tasa de sinterización y, por tanto, puede incrementarse el área de superficie específica para mejorar la resistencia al calor.

Esto es, la película 3 fina de alúmina que cubre cada superficie de las partículas 4 de SiC del soporte 15 cerámico de acuerdo con la invención, la forma de sección microscópica de cada partícula de alúmina indica una estructura pilosa de fibras pequeñas arboladas. Por lo tanto, los puntos de contacto mutuos entre fibras pequeñas de alúmina colindantes se reducen para mejorar considerablemente la resistencia al calor.

En cuanto a esto último (2), la resistencia al calor se mejora añadiendo ceria o similar. Debido a que se forma un compuesto nuevo sobre la superficie de los granos de cristal que constituyen la película 3 fina de alúmina para proporcionar el efecto de evitar el crecimiento de los granos de alúmina.

Además, en la realización de la invención, el Si se suministra a partir de SiC o SiO_2 presentes en una capa de superficie ligera de ellos en el tratamiento con calor y sirve como una acción de protección de la trayectoria de transferencia de masa para mejorar la resistencia al calor. De acuerdo con los estudios de los inventores, se ha confirmado que cuando se trata el SiC intencionadamente a una temperatura elevada para formar una película de óxido, la resistencia al calor mejora adicionalmente.

(Resistencia al lavado de la película 3 fina de alúmina)

Las partículas depositadas sobre la superficie de la pared 12 de la celda se componen principalmente de carbono, que puede eliminarse por oxidación a través de un procedimiento tal como combustión o similar. Sin embargo, existe tras la combustión una sustancia que sale como ceniza. Dicha sustancia es un óxido o un sulfato de un compuesto de Ca, Mg, Zn o similar añadido en un aceite para motor que sirve como un agente neutralizador, un lubricante o similar. Y también, un catalizador incluido anteriormente en un combustible para quemar carbono tal como CeO_2 , CuO o similar se deposita junto con las partículas. Estas cenizas se depositan en el funcionamiento del vehículo durante un tiempo largo e incrementan la pérdida de presión del filtro, de forma que es necesario lavarlas con agua a presión elevada o similar. En este caso, la ceniza pueden eliminarse completamente mediante lavado bajo una presión de no menos de 30 kg/cm^2 .

En este sentido, en el caso de la película fina de alúmina convencional formada sobre la superficie de la pared 12 de la celda mediante la imprimación, existe una capa de recubrimiento espesa sobre toda la superficie de la pared 12 de la celda mediante adsorción física, de modo que frecuentemente se despegue en el lavado anterior. Por el contrario, en la película de retención (película 3 fina de alúmina) usada en la realización de la invención, la alúmina se recubre de manera fina e individualmente sobre cada superficie de las partículas 4 de SiC que constituyen el soporte 15 cerámico. Y también, el Si se suministra a partir de SiC que constituye el soporte 15 cerámico y se une químicamente. Como consecuencia, se encuentra en un estado de adhesión rígida a cada partícula de SiC. Por lo tanto, la resistencia al lavado es alta y la durabilidad como una película es fuerte.

(Propiedad de regeneración de la película 3 fina de alúmina)

En la realización de la invención, la película 3 fina de alúmina se añade con un óxido de tierras raras, tal como ceria (CeO_2) o lantana (La_2O_3) en una cantidad del 10-80 % en masa, preferentemente del 20-40 % en masa basado en Al_2O_3 , en la que estos óxidos se dispersan de manera uniforme en la superficie o dentro de la película 3 fina de alúmina.

Cuando se añade ceria o similar a la película 3 fina de alúmina (es deseable añadirlo junto con un catalizador tal como Pt o similar), el suministro de oxígeno al gas de escape se activa por la acción de la ceria ajustando una concentración de oxígeno para mejorar una eficacia de eliminación de combustión de "hollín (partículas diésel)" adherido al filtro. Por tanto, la proporción de regeneración del filtro 10 de retención de catalizador se mejora considerablemente. Y también, puede mejorarse la durabilidad del filtro 10 de retención de catalizador.

Esto es, el óxido de tierras raras tal como ceria o similar no sólo mejora la resistencia al calor de la alúmina, sino que también ajusta la concentración de oxígeno sobre la superficie del filtro 10 de retención de catalizador. En general el hidrocarburo y el monóxido de carbono incluidos en el gas de escape se eliminan mediante reacción de oxidación y el NOx se elimina mediante reacción de reducción, pero la composición del gas de escape siempre cambia entre la zona rica y la zona pobre del combustible y, por tanto, una atmósfera que actúa sobre la superficie del filtro 10 de retención de catalizador cambia bruscamente. La ceria añadida al catalizador tiene un potencial de oxidación-reducción relativamente bajo entre Ce^{3+} y Ce^{4+} y promueve de forma reversible la reacción siguiente.



Esto es, a medida que el gas de escape llega a la zona rica, la reacción anterior progresa hacia la derecha para suministrar oxígeno a la atmósfera, mientras que a medida que el gas de escape llega a la zona pobre, la reacción progresa hacia la izquierda para ocluir el oxígeno extra de la atmósfera. De este modo, se ajusta la concentración de oxígeno de la atmósfera, de manera que la ceria actúa para ensanchar un intervalo de la proporción aire-combustible que puede eliminar de forma eficaz el hidrocarburo, el monóxido de carbono o el NOx.

La FIG. 12(a) explica un mecanismo de tasa de oxidación de la película 3 fina de alúmina no añadida con ceria (CeO_2). Por el contrario, la FIG. 12(b) explica un mecanismo de tasa de oxidación de la película 3 fina de alúmina añadida con ceria. Como se muestra en estas figuras, el catalizador que no tiene ceria activa el oxígeno del gas de escape para oxidar el hollín. Esta reacción es de escasa eficacia porque el oxígeno del fluido debería activarse.

Por otra parte, en el catalizador que tiene CeO_2 , el oxígeno se suministra mediante la reacción siguiente.



Esto es, el oxígeno descargado a la atmósfera y el oxígeno del gas de escape se activan por el catalizador (metal noble) para reaccionar con el hollín (carbono) para producir CO_2 (el CeO_{2-x} se oxida para volver a CeO_2). Y también, el CeO_2 y el hollín se ponen en contacto directamente entre sí, de manera que incluso si una cantidad de oxígeno descargado es pequeña, el hollín puede oxidarse de forma eficaz.

En este caso, el CeO_2 retiene el catalizador (metal noble) para incrementar la OSC (capacidad de almacenamiento de oxígeno, por sus siglas en inglés). Debido a que el catalizador (metal noble) activa el oxígeno del gas de escape y también activa el oxígeno de la superficie del CeO_2 en las proximidades del metal noble para incrementar la OSC.

La FIG. 13 y la FIG. 14 muestran resultados experimentales sobre las propiedades de regeneración de un filtro de retención de catalizador 10 (realización de la invención) que comprende Pt como un catalizador, CeO_2 como un cocatalizador y Al_2O_3 con forma de aguja como material de soporte y filtros 10 de retención de catalizador de Pt/Al_2O_3 con forma de aguja (ejemplo comparativo) y Pt/Al_2O_3 (capa de imprimación) para el efecto de añadir un óxido de tierras raras, tal como ceria o similar a la película 3 fina de alúmina. En este experimento, el filtro de partículas diésel con hollín adherido (FPD, extensión llena: 150 mm) se sitúa en un horno eléctrico y se calienta hasta 650 °C, mientras que un motor diésel de 1100 rpm y 3,9 Nm está conectado a él, durante lo cual se miden un cambio de una temperatura del filtro (medido en una posición de 145 mm desde un puerto de entrada) (FIG. 13) cuando un gas de escape (350 °C) y la tasa de regeneración (combustión) (proporción de temperatura creciente ΔT hasta el lapso de tiempo Δt , FIG. 14).

Como se muestra en la FIG. 13, el ejemplo convencional (capa 2 de recubrimiento de catalizador formada por imprimación) produce un pico de temperatura a 50 s-700 °C a medida que el O_2 se hace determinante de la velocidad, mientras que el ejemplo comparativo (sin ceria (cocatalizador)) produce un pico de temperatura a 80 s-800 °C a medida que el O_2 se hace determinante de la velocidad. En el ejemplo de la invención, se produce un pico de temperatura alta a una velocidad más rápida de 45 s-900 °C, lo que muestra una mayor eficacia de eliminación por oxidación del hollín y una mayor proporción de regeneración. Esto también aparece claramente como una diferencia de la tasa de regeneración (combustión) en la FIG. 14.

Además, la FIG. 15 muestra una comparación de la proporción de regeneración, a partir de la cual resulta evidente que el efecto del ejemplo de la invención (catalizador que contiene ceria) es destacable. El FPD filtra el hollín del gas de escape. Por lo tanto, el hollín se deposita en el interior del FPD. La acción de eliminar el hollín depositado se denomina regeneración. Por lo tanto, una proporción del peso de hollín regenerado y del peso de hollín depositado se representa por un porcentaje, que se define como una proporción de regeneración.

Además, como el óxido de tierras raras, es más favorable el uso de un óxido compuesto, por ejemplo, de un elemento de las tierras raras y circonio además del óxido sencillo anterior (CeO_2). Se considera que la propiedad de controlar la concentración de oxígeno puede mejorarse incluyendo óxido de circonio en el óxido de tierras raras a

través del control del crecimiento de grano por el óxido de tierras raras.

Es favorable que el óxido de tierras raras que forma el óxido compuesto con circonio tenga un tamaño de partícula de aproximadamente 1-30 nm, más preferentemente de 2-20 nm. Cuando el tamaño de partícula es de menos de 1 nm, es difícil formar el óxido compuesto, mientras que cuando el tamaño de partícula excede de 30 nm, las partículas son aptas para sinterizarse y el área de superficie de la partícula se hace pequeña y, por tanto, el área de contacto con el gas de escape se hace pequeña y sigue existiendo un problema de debilitamiento de la actividad. Además, existe el temor de incrementar la pérdida de presión en el paso del gas de escape.

(Estructura de la película 3 fina de alúmina)

La FIG. 5 muestra una comparación entre una microfotografía electrónica (x20000) del soporte 15 cerámico en el cual la que cada superficie de partículas 4 de SiC está cubierta con la película 3 fina de alúmina y una microfotografía electrónica (x5000) del soporte en la que la superficie de la pared 12 de la celda está cubierta uniformemente con película de alúmina (técnica convencional). Aparentemente, se aprecia que la alúmina con forma de aguja (fibrosa pequeña) está arbolada sobre la superficie de cada partícula 4 de SiC, lo que indica una estructura pilosa como se muestra en la FIG. 3(b).

Dicha estructura de la película 3 fina de alúmina, es decir, la estructura cristalina de película 3 fina de alúmina formada cubriendo cada superficie de partículas 4 de SiC contiene al menos uno de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. La alúmina saliente de fibra pequeña que constituye la película 3 fina de alúmina tiene un diámetro de 2-50 nm, una longitud de 20-300 nm y una proporción de longitud total/diámetro de 5-50. Y también, es favorable que la película 3 fina de alúmina que tiene dicha estructura tenga un espesor de no más de 0,5 μm y un área de superficie específica de alúmina de 50-300 m^2/g basada en alúmina.

El espesor mencionado anteriormente de la película 3 fina de alúmina es la distancia promedio entre cada superficie de partículas 4 de SiC y cada borde de la alúmina saliente de fibra pequeña. Además, es más deseable que el diámetro de la alúmina sea de 5-20 nm y es más deseable que la proporción de la longitud total/diámetro sea de 10-30.

La razón por la que las propiedades de la película 3 fina de alúmina saliente de fibra pequeña están restringidas como se menciona anteriormente se debe al hecho de que cuando la longitud de la alúmina saliente de fibra pequeña es de menos de 20 nm, es difícil garantizar el área de superficie específica necesaria, mientras que cuando excede de 300 nm, la estructura se hace frágil. Y también, cuando el diámetro es de menos de 2 nm, es igual a o más pequeño que tamaño del catalizador tal como un metal noble o similar y no sirve como una capa de retención del catalizador, mientras que cuando excede de 50 nm, es difícil garantizar el área de superficie específica deseable. Además, cuando la proporción de longitud total/diámetro es de menos de 5, es difícil garantizar el área de superficie específica requerida, mientras que, cuando excede de 50, la estructura se hace frágil y puede producirse la rotura de los salientes de fibra pequeña mediante la operación de lavado o similar.

Además, el motivo por el que el área de superficie específica de la película 3 fina de alúmina está restringida como se menciona anteriormente se debe al hecho de que cuando es de menos de 50 m^2/g , la sinterización de la alúmina saliente de fibra pequeña progresa excesivamente y la durabilidad se hace escasa. Por otra parte, cuando el área de superficie específica excede de 300 m^2/g , la alúmina saliente de fibra pequeña es demasiado fina y no sirve como la denominada capa de retención del catalizador o se hace estructuralmente frágil. Además, un área de superficie específica preferible es un intervalo de 50-200 m^2/g .

Así, es favorable que una cantidad de película 3 fina de alúmina como película de retención del soporte 15 cerámico sea del 0,1-15 % en masa en una proporción de alúmina. Cuando es de menos del 0,1 % en masa, el efecto de mejorar la resistencia al calor se hace pequeño, mientras que cuando excede del 15 % en masa, la pérdida de presión se incrementa y la función de filtro disminuye. Más preferentemente, es del 1-4 % en masa.

En el soporte 15 cerámico, cuando el soporte es, por ejemplo, carburo de silicio (SiC) poroso, es favorable que el contenido en silicio sea del 0,01-10 % en masa. Cuando el contenido en silicio es de menos del 0,01 % en masa, carece de capacidad de aportar Si y el efecto de mejorar la resistencia al calor es pequeño, mientras que cuando el contenido en silicio excede del 10 % en masa, la resistencia del filtro de panal se reduce. Este contenido en silicio se aplica al otro material cerámico que contiene silicio, que tiene preferentemente un 0,01-10 % en masa, más preferentemente un 0,01-5 % en masa, en particular un 0,01-2 % en masa.

Dado que cada superficie de las partículas 4 de SiC está cubierta individualmente con la película 3 fina de alúmina, la superficie del soporte 15 cerámico indica un estado de recubrimiento total con la película 3 fina de alúmina (película de retención). Sobre dicho soporte 15 cerámico se retiene un elemento de metal noble como un catalizador y un elemento seleccionado del grupo VIa y el grupo VIII de la tabla periódica. Concretamente, estos elementos incluyen platino (Pt), paladio (Pd), rodio (Rh), níquel (Ni), cobalto (Co), molibdeno (Mo), wolframio (W), cerio (Ce), cobre (Cu), vanadio (V), hierro (Fe), oro (Au), plata (Ag), etcétera.

Por lo tanto, se retiene como catalizador en la película 3 fina de alúmina al menos un elemento seleccionado de Pt, Au, Ag, Cu como un metal noble, Mo, W como un elemento del grupo VIa de la tabla periódica, Fe, Co, Pd, Rh, Ni

como un elemento del grupo VIII de la tabla periódica y V, Ce como un elemento distinto de los anteriores de la tabla periódica o uno de sus compuestos.

Por ejemplo, se usa como el compuesto una aleación binaria o una aleación ternaria basada en una combinación de los elementos anteriores. Es ventajoso el uso de estas aleaciones junto con el óxido de tierras raras tal como ceria o lantana que actúan como cocatalizador como se menciona anteriormente. Dicho filtro 10 de retención de catalizador se deteriora menos por tóxicos (tóxico de plomo, tóxico de fósforo, tóxico de azufre) y sufre poca degradación por calor y, por tanto, es excelente en cuanto a la durabilidad. Además, puede usarse un compuesto basado en una combinación con el otro elemento (óxido, nitruro o carburo) además de la aleación anterior basada en la combinación de los elementos.

10 Por lo demás, como la aleación binaria, existen Pt/Pd, Pt/Rh, Pt/Ni, Pt/Co, Pt/Mo, Pt/W, Pt/Ce, Pt/Cu, Pt/V, Pt/Fe, Pt/Au, Pt/Ag, Pd/Rh, Pd/Ni, Pd/Co, Pd/Mo, Pd/W, Pd/Ce, Pd/Cu, Pd/V, Pd/Fe, Pd/Au, Pd/Ag, Rh/Ni, Rh/Co, Rh/Mo, Rh/W, Rh/Ce, Rh/Cu, Rh/V, Rh/Fe, Rh/Au, Rh/Ag, Ni/Co, Ni/Mo, Ni/W, Ni/Ce, Ni/Cu, Ni/V, Ni/Fe, Ni/Au, Ni/Ag, Co/Mo, Co/W, Co/Ce, Co/Cu, Co/V, Co/Fe, Co/Au, Co/Ag, Mo/W, Mo/Ce, Mo/Cu, Mo/V, Mo/Fe, Mo/Au, Mo/Ag, W/Ce, W/Cu, W/V, W/Fe, W/Au, W/Ag, Ce/Cu, Ce/V, Ce/Fe, Ce/Au, Ce/Ag, Cu/V, Cu/Fe, Cu/Au, Cu/Ag, V/Fe, V/Au, V/Ag, Fe/Au, Fe/Ag y Au/Ag.

20 Como la aleación ternaria, existen Pt/Pd/Rh, Pt/Pd/Ni, Pt/Pd/Co, Pt/Pd/Mo, Pt/Pd/W, Pt/Pd/Ce, Pt/Pd/Cu, Pt/Pd/V, Pt/Pd/Fe, Pt/Pd/Au, Pt/Pd/Ag, Pt/Rh/Ni, Pt/Rh/Co, Pt/Rh/Mo, Pt/Rh/W, Pt/Rh/Ce, Pt/Rh/Cu, Pt/Rh/V, Pt/Rh/Fe, Pt/Rh/Au, Pt/Rh/Ag, Pt/Ni/Co, Pt/Ni/Mo, Pt/Ni/W, Pt/Ni/Ce, Pt/Ni/Cu, Pt/Ni/V, Pt/Ni/Fe, Pt/Ni/Au, Pt/Ni/Ag, Pt/Co/Mo, Pt/Co/W, Pt/Co/Ce, Pt/Co/Cu, Pt/Co/V, Pt/Co/Fe, Pt/Co/Au, Pt/Co/Ag, Pt/Mo/W, Pt/Mo/Ce, Pt/Mo/Cu, Pt/Mo/V, Pt/Mo/Fe, Pt/Mo/Au, Pt/Mb/Ag, Pt/W/Ce, Pt/W/Cu, Pt/W/V, Pt/W/Au, Pt/W/Ag, Pt/Ce/Cu, Pt/Ce/V, Pt/Ce/Fe, Pt/Ce/Au, Pt/Ce/Ag, Pt/Cu/V, Pt/Cu/Fe, Pt/Cu/Au, Pt/Cu/Ag, Pt/V/Fe, Pt/V/Au, Pt/V/Ag, Pt/Fe/Au, Pt/Fe/Ag, Pt/Au/Ag.

Con el fin de retener estos catalizadores en la película 3 fina de alúmina, se consideran diversos procedimientos. Como un procedimiento ventajosamente adecuado para la invención, son aplicables el procedimiento de impregnación, el procedimiento de secado por evaporación, el procedimiento de adsorción en equilibrio, el procedimiento de humedad incipiente, el procedimiento de pulverización. Entre ellos, es ventajoso el procedimiento de humedad incipiente. Este procedimiento es un procedimiento en el que una disolución acuosa que contiene una cantidad dada de un catalizador se añade gota a gota al soporte 15 cerámico y en el momento de humedecer ligeramente y de manera uniforme la superficie del soporte (incipiente), se detiene la impregnación del catalizador en los poros del soporte 15 cerámico y después de esto se llevan a cabo el secado y la cocción. Esto es, se lleva a cabo añadiendo la disolución que contiene catalizador gota a gota a la superficie del soporte 15 cerámico con una bala o con una inyección. Una cantidad de catalizador retenida se determina ajustando la concentración de la disolución.

A continuación se describe el procedimiento de fabricación del filtro 10 de retención de catalizador.

35 Una característica del procedimiento de fabricación del filtro 10 de catalizador de acuerdo con la invención radica en que la película 3 fina de alúmina que contiene el óxido de tierras raras se forma sobre la superficie irregular del soporte 15 cerámico que contiene silicio mediante un procedimiento de sol-gel. En particular, la película 3 fina de alúmina que contiene óxido de tierras raras se recubre individualmente sobre cada superficie de partículas 4 de SiC que forma la pared 12 de la celda mediante la inmersión en la disolución. Después de la calcinación, la estructura de la sección microscópica de la película 3 fina de alúmina cambia a una película 3 fina de alúmina (película de retención) que indica dicha estructura pilosa en que las fibras pequeñas de alúmina dispersada con ceria o similar están arboladas, y después se adsorbe una cantidad determinada de un catalizador y se fija (retiene) sobre la superficie de la película 3 fina de alúmina.

45 A continuación, se explican en detalle (1) la etapa de formación del soporte 15 cerámico y (2) la etapa de retención del catalizador.

(1) Recubrimiento de la película 3 fina de alúmina sobre el soporte 15 cerámico que contiene silicio

a. Etapa de tratamiento preliminar

En esta etapa, se lleva a cabo un tratamiento de oxidación por calefacción a 800-1600 °C durante 5-100 horas para suministrar una cantidad de Si necesaria para ayudar al enlace químico de la alúmina a cada superficie de partículas 4 de SiC. Por supuesto, esta etapa puede omitirse si existe una película de óxido suficiente sobre la superficie de la partícula 4 de SiC. Por ejemplo, el cuerpo de SiC sinterizado en sí contiene aproximadamente el 0,8 % en masa de SiO₂. Además, se incrementa el SiO₂ para mejorar la resistencia al calor, lo que es deseable para calentar en una atmósfera oxidante a 800-1600 °C durante 5-100 horas. Cuando es inferior a 800 °C, apenas se produce la reacción de oxidación, mientras que cuando excede de 1600 °C, la reacción de oxidación se produce excesivamente y la resistencia del filtro se reduce. Una condición recomendada es 1000-1500 °C y 5-20 horas. Bajo esta condición, puede formarse suficiente SiO₂ para suministrar Si sobre la superficie y la propiedad de pérdida de presión no se daña sin cambiar sustancialmente la porosidad y el tamaño de poro del soporte 15 cerámico.

b. Etapa de impregnación de la disolución

En esta etapa se lleva a cabo un tratamiento en el que se impregna una disolución de un compuesto metálico que contiene aluminio y un elemento de las tierras raras, por ejemplo, una disolución acuosa mixta de nitrato de aluminio y nitrato de cerio, en cada superficie de las partículas 4 de SiC que constituyen la pared 12 de la celda mediante un procedimiento de sol-gel para recubrir una película 3 fina de alúmina que contiene un óxido de tierras raras.

Con respecto a una disolución de compuesto que contiene aluminio en la disolución acuosa mixta, se usan un compuesto metálico inorgánico y un compuesto metálico orgánico como compuesto metálico de partida. Como el compuesto metálico inorgánico, se usan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , AlOCl , AlPO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al , etcétera. Entre ellos, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y AlCl_3 son particularmente preferibles porque se disuelven fácilmente en un disolvente tal como agua, alcohol o similar y son de manipulación fácil.

Como el compuesto metálico orgánico, están los alcóxidos metálicos, los acetilacetatos metálicos y los carboxilatos metálicos. Concretamente, están $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$, etcétera.

Por otra parte, como la disolución de compuesto que contiene cerio de la disolución acuosa mixta se usan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, CeO_2 , $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, etcétera.

Como el disolvente de la disolución mixta, se usa al menos uno o más seleccionados de entre agua, alcohol, diol, alcohol polivalente, etilenglicol, óxido de etileno, trietanol amina, xileno y similares.

Como el catalizador en la preparación de la disolución, puede añadirse ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido fluorhídrico. Además, con el fin de mejorar la resistencia al calor de la película 3 fina de alúmina, puede añadirse al menos un elemento seleccionado de entre Ce, La, Pr, Nd, Ba, Ca, Li, K, Sr, Si y Zr o uno de sus compuestos distinto de óxido (nitrato, cloruro, sulfato, hidróxido o carbonato) al material de partida además del óxido de tierras raras.

En la realización de la invención, pueden mencionarse $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como un ejemplo preferible del compuesto metálico debido a que se disuelven en el disolvente a temperaturas relativamente bajas y son fáciles para la preparación de la disolución de partida. Y también, se recomienda el 1,3-butanodiol como un ejemplo preferible del disolvente. Una primera razón para la recomendación se debe al hecho de que la viscosidad es apropiada y es posible formar una película de gel de un espesor apropiado sobre la partícula 4 de SiC en un estado gel. Una segunda razón se debe al hecho de que este disolvente forma un alcóxido metálico en la disolución y es fácil formar un polímero de óxido metálico constituido por un enlace oxígeno-metal-oxígeno o un precursor de un gel de óxido metálico.

Es deseable que una cantidad de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sea del 10-50 % en masa. Cuando es de menos del 10 % en masa, no puede retenerse una cantidad de alúmina con un área de superficie suficiente para mantener una actividad del catalizador durante un tiempo largo, mientras que cuando excede del 50 % en masa, existe una cantidad grande de generación de calor en la disolución y la formación del gel se produce fácilmente.

Es deseable que una cantidad de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ sea del 1-30 % en masa. Cuando es de menos del 1 % en masa, la oxidación del hollín no puede promoverse, mientras que cuando excede del 30 % en masa, se produce el crecimiento de grano del CeO_2 después de la cocción.

Por otro lado, es favorable que una proporción de compuestos de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ sea de 10:2. Debido a que, a medida que el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ se enriquece, puede mejorarse la capacidad de dispersión de las partículas de CeO_2 después de la cocción.

Es deseable que una temperatura en la preparación de la disolución de impregnación del compuesto metálico sea de 50-130 °C. Cuando es inferior a 50 °C, la solubilidad de un soluto es baja, mientras que cuando excede de 130 °C, la reacción se produce rápidamente para provocar la gelificación y, por tanto, no puede usarse como una disolución de aplicación. Es deseable un periodo de agitación de 1-9 horas. Cuando está en el intervalo anterior, la viscosidad de la disolución es estable.

En cuanto al compuesto metálico que contiene cerio anterior ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), se usa $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3$ o ZrO_2 como una fuente de circonio para formar un óxido compuesto o una disolución sólida de circonio además del ejemplo anterior. Es favorable que se disuelvan en agua o etilenglicol para formar una disolución mixta y después la disolución mixta se impregna y, después de esto, el óxido compuesto se obtiene a través de etapas de secado y cocción.

En la invención, es importante que la disolución ajustada anterior de los compuestos metálicos penetre en todos los poros que son espacios entre partículas 4 de SiC de la pared 12 de la celda. Con este fin, es favorable adoptar un procedimiento en el que se sitúa el soporte 15 cerámico en un recipiente y llenarlo con la disolución de los compuestos metálicos y después se realiza la desaireación, un procedimiento en el que la disolución se hace fluir en el soporte 15 cerámico desde uno de sus lados y se desairea desde el otro lado, o similar. En este caso, como

un aparato de desaireación, puede usarse una bomba de vacío o similar, además de un aspirador. Usando un aparato de este tipo puede sacarse el aire de los poros de la pared 12 de la celda y, por tanto, la disolución de los compuestos metálicos puede aplicarse uniformemente sobre cada superficie de las partículas 4 de SiC.

c. Etapa de secado

- 5 Esta etapa es un tratamiento en que se elimina un componente volátil tal como NO₂ o similar por evaporación para cambiar la disolución a gel y de este modo fijarla sobre las superficies de las partículas 4 de SiC y, al mismo tiempo, se elimina una disolución extra, lo que se lleva a cabo calentando a 120-170 °C durante aproximadamente 2 horas. Cuando la temperatura de calefacción es inferior a 120 °C, el componente volátil apenas se evapora, mientras que cuando excede de 170 °C, el espesor de la película gelificada se hace no uniforme.

10 d. Etapa de calcinación

- Esta etapa es un tratamiento en que se lleva a cabo la calcinación para eliminar componentes residuales y formar una película 3 fina de alúmina amorfa. Concretamente, es deseable calentar a una temperatura de 300-500 °C. Cuando la temperatura de calcinación es inferior a 300 °C, la sustancia orgánica residual apenas se elimina, mientras que cuando excede de 500 °C, el Al₂O₃ se cristaliza y la boehmita saliente fibrosa pequeña no puede formarse mediante un tratamiento subsiguiente con agua caliente.

e. Etapa de tratamiento con agua caliente

- Esta etapa es un tratamiento en que el soporte 15 cerámico calcinado se sumerge en agua caliente para formar la película 3 fina de alúmina de la estructura mencionada anteriormente inherente a la realización de la invención. Inmediatamente después de dicho tratamiento con agua caliente, las partículas de la película 3 fina de alúmina amorfa se descargan en la disolución en un estado sol mediante una acción de desfloculación y las partículas de boehmita producidas por hidratación se agregan en salientes fibrosos pequeños y forman un estado estable frente a la desfloculación.

- 25 Esto es, la alúmina que contiene óxido de tierras raras adherida individualmente a cada superficie de las partículas 4 de SiC mediante este tratamiento con agua caliente se arbola en fibras pequeñas (partículas con forma de aguja) e indica la llamada estructura pilosa para formar superficies gruesas. Por lo tanto, se forma la película 3 fina de alúmina con un área de superficie específica alta. En general, la sinterización de la alúmina progresa principalmente por difusión superficial y el área de superficie específica se reduce bruscamente en la transferencia de fase hacia α-alúmina. Sin embargo, dado que la sílice está incluida en la partícula de alúmina, se considera que esta sílice rellena el sitio de poro de la alúmina o se mueve a la superficie de la partícula con forma de aguja en el curso del tratamiento con calor para suprimir la difusión superficial o la sinterización entre las partículas. Por lo tanto, se prefiere un mecanismo de flujo viscoso a través del sinterizado desde un punto de contacto entre las partículas con forma de aguja en el sinterizado inicial del soporte 15 cerámico, mientras que la sílice cierra la trayectoria de movimiento de sustancias entre las partículas con forma de aguja en la etapa tardía para obstruir la transferencia a α-alúmina y, por tanto, se considera que el sinterizado no progresa para mantener un área de superficie específica mayor.

- Es deseable que la temperatura en el tratamiento con agua caliente sea de 50-100 °C. Cuando es inferior a 50 °C, no se produce la hidratación de la película 3 fina de alúmina amorfa y no se forma la boehmita saliente fibrosa pequeña, mientras cuando excede de 100 °C, el agua se evapora y la etapa no puede mantenerse durante un tiempo largo. Es deseable que el tiempo de tratamiento no sea de menos de 1 hora. Cuando es de menos de 1 hora, la hidratación de la alúmina amorfa es insuficiente.

d. Etapa de cocción

- Esta etapa es un tratamiento en que la boehmita producida por hidratación se calienta para formar cristal de alúmina. Una temperatura de cocción preferible es de 500-1000 °C y una temperatura de cocción preferible es de 5-20. Cuando la temperatura es inferior a 500 °C, no se promueve la cristalización, mientras que cuando excede de 1000 °C, la sinterización se produce en exceso y el área de superficie tiende a reducirse.

(2) Retención del catalizador

a. Etapa de ajuste de la disolución

- 50 Sobre la superficie del soporte 15 cerámico se cubre la película 3 fina de alúmina que contiene el óxido de tierras raras (película de retención) con la estructura pilosa que se muestra en la FIG. 3(b) y se retiene un catalizador tal como Pt o similar sobre la superficie irregular de la película 3 fina de alúmina. En este caso, la cantidad de catalizador retenida se determina añadiendo gota a gota una disolución acuosa que contiene Pt o similar al soporte 15 cerámico con el fin de impregnar mediante una cantidad de la misma que absorbe agua en un estado de humidificación ligera de la superficie.

Por ejemplo, la cantidad que absorbe agua del soporte 15 cerámico significa que cuando un valor medido de la

cantidad que absorbe agua del soporte seco es del 22,46 % en masa y una masa de este soporte es de 110 g y su volumen es de 0,163 l, el soporte absorbe 24,79 l de agua.

Como una sustancia de partida se usa Pt, por ejemplo, una disolución de nitrato de platino dinitrodiamina ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$, concentración de Pt: 4,53 % en masa). Con el fin de retener una cantidad determinada de 1,7 g/l de Pt, es suficiente con retener 1,7 (g/l) $\times$ 0,163 (l) = 0,272 g de Pt sobre el soporte, de manera que la disolución de nitrato dinitrodiamina (concentración de Pt: 4,53 %) se diluye con agua destilada. Esto es, una proporción en peso X (%) de disolución de dinitrodiamina (concentración de Pt: 4,53 % en masa)/agua destilada se calcula que es $X = 0,272$ (cantidad de Pt en g)/24,7 (contenido de agua en g)/4,53 (concentración de Pt en % en masa) y es del 24,8 % en masa.

b. Etapa de impregnación de la disolución

La disolución acuosa ajustada anterior de una cantidad determinada de nitrato de dinitrodiamina se añade gota a gota a ambas caras de extremo del soporte 15 cerámico a intervalos constantes con una pipeta. Por ejemplo, la disolución se añade gota a gota sobre una cara lateral de extremo a intervalos constantes de 40-80 gotitas, mediante lo cual el Pt se dispersa uniformemente y se fija sobre la superficie de la película 3 fina de alúmina que cubre el soporte 15 cerámico.

c. Etapas de secado y cocción.

Después de la adición de la disolución acuosa, el soporte 15 cerámico se seca a 110 °C durante aproximadamente 2 horas para eliminar el agua. Después de eso, el soporte se sitúa en un desecador y se deja reposar durante 1 hora para medir una cantidad de adhesión por medio de una balanza electrónica o similar. Entonces, se lleva a cabo la cocción en atmósfera de N₂ a aproximadamente 500 °C durante aproximadamente 1 hora para realizar la metalización del Pt.

El filtro de retención de catalizador 10 de acuerdo con la invención se usa como un filtro para la purificación del gas de escape. Como un ejemplo de aplicación del soporte 15 cerámico de panal plano, existen un catalizador de oxidación para un motor de gasolina, un catalizador ternario y un catalizador de oxidación para un motor diésel. Como la otra aplicación, existe un filtro de partículas diésel cerrado de forma alterna con un patrón ajedrezado del panal.

El filtro de partículas diésel (en lo sucesivo abreviado simplemente como FPD) en sí sólo tiene una función de capturar partículas (materia particulada en suspensión: MP), pero cuando el catalizador se retiene en el filtro, pueden oxidarse el hidrocarburo y el monóxido de carbono del gas de escape.

Y también, cuando se retiene un componente catalizador de tipo reducción selectivo de NO_x o un componente catalizador de tipo oclusión que puede reducir NO_x incluso en una atmósfera oxidante tal como un gas de escape diésel, es posible la reducción del NO_x. Además, las partículas capturadas en el FPD provocan su deposición y el incremento de la pérdida de presión del FPD, de manera que normalmente es necesario regenerarlo por eliminación a través de tratamiento por combustión o similar. Una temperatura de partida para la combustión siendo el hollín (carbón) un componente principal de las partículas incluidas en el gas de escape diésel habitual es de aproximadamente 550-630 °C. En este punto, cuando el catalizador se retiene en el FPD, el paso por la reacción de combustión del hollín cambia y la energía de obstrucción puede reducirse. Por tanto, la temperatura de combustión puede reducirse mucho hasta 300 °C y la energía necesaria para la regeneración puede reducirse y puede construirse el sistema de FPD con una proporción de regeneración mayor mediante una acción sinérgica con la llamada acción de la ceria anterior.

Como se menciona anteriormente, se dice que el filtro de retención de catalizador 10 de acuerdo con la invención es particularmente favorable para su aplicación a un sistema de tratamiento de gas de escape diésel, pero pueden esperarse las siguientes funciones.

A. Función como un catalizador de oxidación para gas de escape diésel

- (1) Función de purificación de gas de escape... oxidación de THC (todo el hidrocarburo), CO
- (2) Función no obstructora del funcionamiento del motor... pérdida de presión

B. Función como un filtro de partículas diésel equipado con catalizador

- (1) Función de purificación del gas de escape... Temperatura de combustión del hollín, oxidación de THC, CO
- (2) Función no obstructora del funcionamiento del motor... pérdida de presión

(Ejemplos)

A continuación se describirá la invención en detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos.

Se lleva a cabo un primer ejemplo para confirmar la acción y el efecto cuando se retiene una película 3 fina de alúmina que contiene ceria sobre una superficie de un soporte 15 cerámico con porosidad y tamaño de poro variados.

En la tabla 1 se muestran procedimientos de fabricación de los ejemplos y ejemplos comparativos en bloques.

- 5 Además, la fabricación del soporte cerámico se basa en el sistema siguiente. En primer lugar, se mezclan como materiales de partida polvo de carburo de silicio con un tamaño de partícula promedio relativamente grande (polvo A) y polvo de carburo de silicio con un tamaño de partícula promedio relativamente pequeño (polvo B) y, si es necesario, polvo de carburo de silicio con un tamaño de partícula promedio mediano (polvo C). Después, se mezcla una resina acrílica esférica (densidad 1,1 g/cm³) como un agente formador de poros para formar la porosidad y el
- 10 tamaño de poro objetivos con el polvo de carburo de silicio de partida a una proporción de volumen. Además, se mezcla metilcelulosa como un ayudante de formación con el polvo de carburo de silicio de partida en una proporción en peso. Finalmente, se mezcla una dispersión que consiste en un disolvente orgánico y agua en una proporción en peso que se muestra en la tabla 1 basada en el total de todos los materiales de partida. Después de eso, los materiales de partida mezclados se muelen y se les da forma de panal por moldeado por extrusión y
- 15 después una parte de las celdas 11 se cierran con un patrón ajedrezado. A continuación, el cuerpo conformado se seca a 150 °C, se desengrasa a 500 °C y se cuece en una atmósfera inerte a una temperatura de cocción y con un tiempo de cocción que se muestra en la tabla 1 para obtener un soporte cerámico de cada ejemplo y ejemplo comparativo. El tamaño de poro promedio se mide mediante un procedimiento de presión de mercurio. En la tabla 1 se muestra un valor promedio m2 del tamaño de poro, una porosidad y una desviación estándar DE2 de la
- 20 distribución del tamaño de poro representada por un logaritmo común del tamaño de poro.

Tabla 1

	Polvo A		Polvo B		Polvo C		Agente formador de poros		Ayuda de formación	Dispersión	Temperatura de cocción	Tiempo de cocción	Tamaño de poro	Porosidad	Desviación estándar
	8 µm	70%	0,5 µm	30%			8 µm	0%							
Ejemplo comparativo1	10 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	10 µm	0%	6%	15%	2200 °C	4 h	8 µm	35%	0,2
Ejemplo comparativo2	60 µm	70%	1,0 µm	30%	-	-	60 µm	0%	6%	16%	2200 °C	6 h	10 µm	35%	0,2
Ejemplo comparativo3	100 µm	60%	5,0 µm	30%	30 µm	10%	100 µm	0%	6%	16%	2200 °C	8 h	60 µm	35%	0,2
Ejemplo comparativo4	250 µm	60%	5,0 µm	30%	50 µm	10%	250 µm	0%	6%	18%	2200 °C	15 h	100 µm	35%	0,2
Ejemplo comparativo5	8 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	8 µm	2%	10%	18%	2200 °C	20 h	250 µm	35%	0,2
Ejemplo comparativo6	10 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	10 µm	3%	10%	18%	2200 °C	4 h	8 µm	40%	0,2
Ejemplo 1	60 µm	70%	1,0 µm	30%	-	-	60 µm	3%	10%	18%	2200 °C	6 h	10 µm	40%	0,2
Ejemplo 2	100 µm	60%	5,0 µm	30%	30 µm	10%	100 µm	3%	10%	19%	2200 °C	8 h	60 µm	40%	0,2
Ejemplo 3	250 µm	60%	5,0 µm	30%	50 µm	10%	250 µm	5%	10%	20%	2200 °C	15 h	100 µm	40%	0,2
Ejemplo 4	8 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	8 µm	5%	13%	20%	2200 °C	20 h	250 µm	40%	0,2
Ejemplo comparativo7	10 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	10 µm	5%	15%	22%	2200 °C	4 h	8 µm	50%	0,2
Ejemplo 5	60 µm	70%	1,0 µm	30%	-	-	60 µm	5%	18%	23%	2200 °C	6 h	10 µm	50%	0,2
Ejemplo 6	100 µm	60%	5,0 µm	30%	30 µm	10%	100 µm	10%	18%	23%	2200 °C	8 h	60 µm	50%	0,2
Ejemplo 7	250 µm	60%	5,0 µm	30%	50 µm	10%	250 µm	10%	20%	25%	2200 °C	15 h	100 µm	50%	0,2
Ejemplo 8	8 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	8 µm	15%	15%	29%	2200 °C	20 h	250 µm	50%	0,2
Ejemplo comparativo8	10 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	10 µm	18%	18%	30%	2200 °C	4 h	8 µm	70%	0,2
Ejemplo 9	60 µm	70%	1,0 µm	30%	-	-	60 µm	20%	20%	30%	2200 °C	6 h	10 µm	70%	0,2
Ejemplo 10	100 µm	50%	5,0 µm	35%	30 µm	15%	100 µm	20%	20%	31%	2200 °C	8 h	60 µm	70%	0,2
Ejemplo 11	250 µm	50%	5,0 µm	40%	50 µm	10%	250 µm	20%	20%	31%	2200 °C	15 h	100 µm	70%	0,2
Ejemplo 12	8 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	8 µm	20%	20%	33%	2200 °C	20 h	250 µm	70%	0,2
Ejemplo comparativo9	10 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	10 µm	20%	25%	33%	2200 °C	4 h	8 µm	80%	0,2
Ejemplo 13	60 µm	70%	1,0 µm	30%	-	-	60 µm	25%	30%	34%	2200 °C	6 h	10 µm	80%	0,2
Ejemplo 14	100 µm	60%	5,0 µm	30%	30 µm	10%	100 µm	25%	30%	35%	2200 °C	8 h	60 µm	80%	0,2
Ejemplo 15	250 µm	55%	5,0 µm	30%	50 µm	15%	250 µm	25%	30%	35%	2200 °C	15 h	100 µm	80%	0,2
Ejemplo 16	8 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	8 µm	23%	40%	36%	2200 °C	20 h	250 µm	80%	0,2
Ejemplo comparativo10	10 µm	70%	0,5 µm	30%	-	-	10 µm	23%	40%	36%	2200 °C	4 h	8 µm	85%	0,2
Ejemplo comparativo11	60 µm	60%	1,0 µm	30%	-	-	60 µm	30%	40%	38%	2200 °C	6 h	10 µm	85%	0,2
Ejemplo comparativo12	100 µm	60%	5,0 µm	30%	30 µm	10%	100 µm	30%	40%	38%	2200 °C	8 h	60 µm	85%	0,2
Ejemplo comparativo13	250 µm	60%	5,0 µm	30%	50 µm	10%	250 µm	30%	40%	38%	2200 °C	15 h	100 µm	85%	0,2
Ejemplo comparativo14	60 µm	90%	1,0 µm	10%	-	-	60 µm	0%	13%	21%	2200 °C	20 h	250 µm	85%	0,2
Ejemplo 17	60 µm	70%	1,0 µm	30%	-	-	60 µm	10%	20%	22%	2200 °C	8 h	60 µm	50%	0,01
Ejemplo 18	60 µm	50%	1,0 µm	30%	30 µm	20%	60 µm	20%	25%	22%	2200 °C	8 h	60 µm	50%	0,1
Ejemplo 19	60 µm	50%	1,0 µm	30%	40 µm	20%	60 µm	40%	25%	23%	2200 °C	8 h	60 µm	50%	0,4
Ejemplo 20		50%	1,0 µm	30%											

Después, se retienen 30 g/l de una capa de recubrimiento de catalizador sobre cada uno de los soportes cerámicos. Posteriormente, se capturan 10 g/l de hollín.

Además, se hace fluir un gas a un caudal de 10 m/s para medir una diferencia de presión. Los resultados se muestran en la FIG. 19(a).

5 A partir de los ejemplos 1-16 y de los ejemplos comparativos 1-14, se entiende que cuando se retienen 30 g/l de la capa de recubrimiento de catalizador sobre el soporte cerámico y se captura hollín durante 5 horas, la pérdida de presión se hace elevada al tamaño de poro de no más de 10 μm y, a medida que aumenta el tamaño de poro, la pérdida de presión aumenta suavemente de aproximadamente 50 μm a 250 μm y aumenta considerablemente a más de 250 μm .

10 Y también, cuando la porosidad no es de más del 35 %, la pérdida de presión se hace muy alta. A medida que la porosidad se hace mayor, la pérdida de presión se hace baja y el incremento se produce de nuevo aproximadamente al 70 % y la pérdida de presión se hace alta. Cuando se observa la cara de la pared cortada, la capa de recubrimiento de catalizador despegada y formando puentes está claramente presente en los poros.

15 Y también, el soporte cerámico de los ejemplos 6, 17, 18, 19, 20 está conectado a un motor y captura hollín durante 5 horas y una eficacia de captura se calcula a partir de la cantidad capturada.

A continuación, el hollín capturado se lava y se retienen 30 g/l de una capa de recubrimiento de catalizador sobre cada uno de los soportes cerámicos.

Además, está conectado al motor de la misma manera que se menciona anteriormente y captura hollín durante 5 horas y una eficacia de captura se calcula a partir de la cantidad capturada.

20 Los resultados de las eficacias de captura anteriores se muestran en la FIG. 19(b).

A partir de los resultados de la eficacia de captura, se entiende que, a medida que la capa de recubrimiento de catalizador se retiene sobre el soporte cerámico, cuando la desviación estándar DE2 de la distribución del tamaño de poro representada por un logaritmo común del tamaño de poro no es de más de 0,4, la eficacia de captura se mejora recubriendo el catalizador, mientras que cuando excede de 0,4 la eficacia de captura se degrada recubriendo el catalizador. Y también, cuando el soporte de catalizador se corta para observar la cara de la pared, si la desviación estándar no es de más de 0,4, la capa de recubrimiento de catalizador está presente de manera uniforme, mientras que cuando la desviación estándar es de más de 0,4, la capa de recubrimiento de catalizador se agrega en gran medida y está claramente presente en zonas de la pared.

30 Posteriormente, el soporte de cerámica de los ejemplos 6, 17, 18, 19, 20 se calienta a 300 °C en un horno eléctrico y, después de eso, se lleva a cabo una prueba de flexión de tres puntos cada 20 soportes. Después, se toma un promedio de las cargas de fractura. Y también, se realiza la misma prueba de flexión con respecto al soporte retenido con 30 g/l de la capa de recubrimiento de catalizador de acuerdo con la invención y el soporte recubierto en la pared como se describe en el documento JP-A-5-23512. Los resultados se muestran en la FIG. 19(c).

35 Como puede verse a partir de este resultado, no se provoca el cambio de la resistencia entre el soporte cerámico antes del recubrimiento del catalizador y el soporte recubierto en su pared con el catalizador. Sin embargo, cuando el catalizador se retiene en la partícula sinterizada como en la invención, la resistencia de la parte del cuello sinterizada se incrementa para mejorar la resistencia. Sin embargo, al añadir un calor de 300 °C, si la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro es demasiado baja, la falta de resistencia se produce debido a ligeras grietas. Si la desviación estándar excede de 0,40, la disminución de la resistencia se hace destacable en una parte que tiene un tamaño de poro grande y, finalmente, la resistencia baja.

40 Como se describe en el documento JP-A-5-23512, cuando el soporte de catalizador se ajusta a un tamaño de poro de 15 μm y una porosidad del 45 % y se recubre sobre la superficie y el hollín se captura durante 5 horas, la pérdida de presión no es menor de 30 kPa, de modo que no puede realizarse la captura durante un tiempo largo cuando tiene la pared recubierta.

45 **(Ejemplo de prueba)**

Se lleva a cabo una prueba para confirmar la acción y el efecto de la película 3 fina de alúmina que contiene ceria formada sobre una superficie de un soporte 15 cerámico. Un soporte 15 cerámico producido bajo condiciones mostradas en la tabla 2 (ejemplo de prueba 1, ejemplos de prueba comparativos 1, 2) está unido a un filtro de partículas (FPD) en un aparato de purificación de gas de escape de un vehículo diésel para realizar una prueba de purificación. De acuerdo con esta prueba se examinan la propiedad de pérdida de presión, la resistencia al calor y la resistencia al lavado del filtro. Los resultados examinados se muestran en la misma tabla y en las FIG. 7 y 8.

Tabla 2

		Ejemplo de prueba 1	Ejemplo de prueba 1 comparativo	Ejemplo de prueba 2 comparativo
Soporte de panal		Filtro de SiC	Filtro de SiC	Filtro de SiC
Estructura de la celda		14/200	14/200	14/200
Capa de recubrimiento de catalizador		sobre partículas	sobre la pared de la celda	sobre la pared de la celda
Porosidad del soporte cerámico		45%	45%	45%
Tamaño de poro del soporte cerámico		20 μm	8 μm	20 μm
Película fina de alúmina	diámetro	10 nm	-	-
	longitud	150 nm	-	-
	longitud/diámetro	15	-	-
	CeO ₂ (% en peso)	30%	-	-
Propiedad de pérdida de presión (antes del recubrimiento)		4,0 kPa	7,0 kPa	4,0 kPa
Propiedad de pérdida de presión (después del recubrimiento)		4,5 kPa	10,0 kPa	8,0 kPa
Resistencia térmica		FIG. 7		
Resistencia al lavado		no se despeg a 70 kg/cm ²	casi se despeg a 10 kg/cm ²	casi se despeg a 10 kg/cm ²

(a) Como se muestra en la tabla 2, antes de que las partículas (materia particulada en suspensión: MP) se almacenen, el ejemplo de prueba 1 muestra la propiedad de pérdida de presión sustancialmente igual a la de sin película 3 fina de alúmina, mientras que la pérdida de presión al hacer pasar el mismo gas después del almacenamiento se hace considerablemente pequeña en comparación con las de los ejemplos de prueba comparativos 1 y 2.

(b) Como se muestra en la FIG. 7, el ejemplo de prueba 1 es menor en la reducción del área de superficie específica de alúmina cuando se somete a un tratamiento con calor a la misma temperatura en comparación con el ejemplo de prueba 1 comparativo.

(c) En cuanto a la resistencia al lavado, como se muestra en la tabla 1, el ejemplo de prueba 1 es considerablemente superior a los ejemplos de prueba comparativos 1 y 2.

(d) La FIG. 15 muestra una proporción de regeneración (contenido en C eliminado del filtro de regeneración /contenido en C adherido al filtro antes de la regeneración). En el caso de la película 3 fina de alúmina que contiene ceria, se elimina aproximadamente el 45 % del C, mientras que en el caso de la película uniforme de alúmina de imprimación, sólo se elimina el 20 % de C.

(e) En cuanto a la desviación estándar DE1 de la distribución del tamaño de poro, como se muestra en la figura 16, el tamaño de poro promedio m1 del filtro de retención de catalizador 10 del ejemplo de prueba 1 es de 30 μm medido mediante un procedimiento de presión de mercurio. Y también, la desviación estándar DE1 de la distribución del tamaño de poro representada por un logaritmo común del tamaño de poro es de 0,30 (véase la curva C1 de la gráfica de la FIG. 16).

Por el contrario, en el filtro de retención de catalizador de los ejemplos de prueba comparativos 1 y 2, el valor promedio m2 del tamaño de poro medido por el procedimiento de presión de mercurio es de 40 μm . Y también, la desviación estándar DE2 de la distribución del tamaño de poro representada por un logaritmo común del tamaño de poro es de 0,50 (curva C2 de la gráfica de la FIG. 16). Por lo tanto, el filtro 10 de retención de catalizador se presenta en un estado en el que existen muchos poros con tamaño adecuado para capturar las partículas, mediante el cual las partículas pueden capturarse de manera segura. Por lo tanto, puede realizarse un filtro 3 con una pérdida de presión baja y una eficacia de captura alta.

(Ejemplo de prueba 2)

Este ejemplo muestra los resultados de pruebas de diversas propiedades cuando se retiene platino (Pt) como un catalizador sobre un soporte 15 cerámico en un filtro de partículas diésel (FPD). Las condiciones de la prueba y las propiedades se muestran en la tabla 3.

Los resultados se muestran en las FIG. 8, 9 y 10.

Además, este ejemplo de prueba tiene una película 3 fina de alúmina (8 g/l) sobre una superficie de partículas 4 de

SiC en un soporte 15 cerámico. El ejemplo de prueba de referencia no tiene ninguna película de retención sobre la superficie del soporte 15 cerámico. En el ejemplo de prueba 3 comparativo, se forma una película uniforme de alúmina sobre la superficie del soporte 15 cerámico por imprimación.

Tabla 3

		Ejemplo de prueba2	Ejemplo de prueba2	Ejemplo de prueba de referencia	Ejemplo de prueba comparativo
Soporte de panel		FPD de SiC	FPD de SiC	FPD de SiC	FPD de SiC
Estructura de la celda		14/200	14/200	14/200	14/200
Capa de recubrimiento de catalizador		sobre partículas	sobre partículas	sobre la pared de la celda	sobre la pared de la celda
Porosidad del soporte cerámico		45%	45%	45%	45%
Tamaño de poro del soporte cerámico		20 μm	20 μm	8 μm	20 μm
Contenido en Al_2O_3		8 g/l	8 g/l	Ninguno	8 g/l
Contenido en CeO_2		2 g/l	1 g/l (CeO_2) 1 g/l (ZrO_2)	Ninguno	Ninguno
Contenido en Pt		1,7 g/l	1,7 g/l	Ninguno	1,7 g/l
Propiedad de pérdida de presión	MP 0 g/l (10 m/s)	1	1	1	1,45
	MP 0 g/l (10 m/s)	1	1	1	1,45
Resistencia al calor de la capa de Al_2O_3		FIG. 9			
Propiedad de combustión inicial del hollín	temperatura de equilibrio	420 °C	420 °C	>480 °C	440 °C
	presión de equilibrio	9,2 kPa	9,2 kPa	-	1 kPa
Propiedad de combustión del hollín después del envejecimiento	temperatura de equilibrio	420 °C	420 °C	-	>480 °C
	presión de equilibrio	9,2 kPa	9,2 kPa	-	-
Tasa de conversión de THC, CO		FIG.11			

5

(1) Propiedad de pérdida de presión

Como se muestra en la FIG. 8, cuando se comparan los ejemplos de prueba 2, 3 con el ejemplo de ensayo de referencia y el ejemplo de prueba 3 comparativo, los ejemplos de prueba 2, 3 muestran una propiedad de pérdida de presión sustancialmente igual a la del ejemplo de prueba de referencia sin película de retención y son considerablemente superiores en el efecto que el ejemplo de prueba 3 comparativo.

10

(2) Resistencia al calor

Como se muestra en la FIG. 9(a) y la FIG. 9(b), con respecto al ejemplo de prueba 2 y el ejemplo de prueba 3 comparativo, se compara un cambio del área de superficie específica de película 3 fina de alúmina calentada a 1200 °C con un cambio de la temperatura de equilibrio calentada a 900 °C. Como se observa a partir de este resultado de comparación, el efecto del ejemplo de prueba se desarrolla considerablemente.

15

(3) Propiedad de combustión del hollín

Un rendimiento de combustión del hollín adherido al filtro 10 de retención de catalizador se evalúa mediante un procedimiento de prueba de la temperatura de equilibrio. Esto es, se sitúa un motor diésel en un aparato de pruebas y el filtro 10 de retención de catalizador (FPD) se inserta en la trayectoria del tubo de escape y se inicia el funcionamiento en dicho estado. Con el lapso del tiempo de funcionamiento, se captura el hollín en el FPD, de manera que se incrementa la pérdida de presión. En este caso, a medida que la temperatura de escape se eleva por cualquier procedimiento, aparece a una determinada temperatura un punto de equilibrio de una velocidad de deposición de hollín con una velocidad de reacción de oxidación del hollín (temperatura de equilibrio), al mismo tiempo que puede medirse una presión en este punto (presión de equilibrio). Puede decirse que cuanto más bajas sean la temperatura de equilibrio y la presión de equilibrio, mejor será el filtro de retención de catalizador 10.

20

25

Como un procedimiento para elevar la temperatura del gas de escape en esta prueba, se inserta un calentador

eléctrico entre el motor diésel y el FPD. En este procedimiento, el número de revoluciones del motor y la carga pueden hacerse constantes, de manera que la composición del gas de escape diésel no varía durante la prueba y la temperatura de equilibrio y la presión de equilibrio pueden asegurarse con precisión. Como las condiciones de la prueba, se lleva a cabo un funcionamiento constante del motor diésel con un desplazamiento de 273 cc a un número de revoluciones de 1250 rpm bajo una carga de 3 Nm y un volumen del filtro de prueba es de 0,17 litros (□ 34 mm x 150 mm).

Los resultados de las pruebas anteriores se muestran en la FIG. 10. En la FIG. 10, un ejemplo de soporte 15 cerámico que no retiene ningún catalizador es el ejemplo de prueba de referencia. Como puede observarse a partir de la FIG. 10, la temperatura de filtro se eleva junto con el aumento de la temperatura del gas de escape, pero se observa un punto de equilibrio a aproximadamente 500 °C. Cuando se compara el ejemplo de prueba 2 con el ejemplo de prueba 3 comparativo, la temperatura de equilibrio es de 400 °C y 410 °C, respectivamente, y es ligeramente significativo, pero la presión de equilibrio es de 11 kPa y 9,2 kPa y mejora aproximadamente en un 20 %.

Después de llevar a cabo el envejecimiento en una atmósfera oxidante de 850 °C-20 horas, cuando se realiza la prueba similar, la temperatura y la presión de equilibrio no cambian sustancialmente en el ejemplo de prueba 2, mientras, que se degradan al mismo estado del caso en que no retienen catalizador del ejemplo de prueba 3 comparativo.

(4) Proporción de purificación de THC, CO

Esta propiedad es un procedimiento general para evaluar el catalizador de oxidación, que explora una relación entre la purificación del llamado THC (todo el hidrocarburo) en CO₂ y agua y una temperatura de purificación de CO a CO₂. A medida que la tasa de conversión a baja temperatura se hace mayor, se dice que esta propiedad proporciona un sistema de catalizador excelente. Como un procedimiento de medida, el filtro se dispone en una trayectoria de un gas de escape en un motor. Las cantidades de THC y CO antes y después del filtro se miden por medio de una medida de análisis de gas de escape para determinar una proporción de purificación y la temperatura.

Como se muestra en la FIG. 11, el ejemplo de prueba 2 es superior en el rendimiento al ejemplo de prueba 3 comparativo porque las temperaturas de purificación de CO, THC se reducen aproximadamente 30 °C. Esto se considera así dado que el catalizador se dispersa de manera uniforme en las partículas 4 de SiC de la pared 12 de la celda en este ejemplo de prueba, el tiempo de paso del gas de escape a través de la pared 12 de la celda es claramente más largo que el tiempo de paso a través de la capa de imprimación y, como resultado, se incrementa la oportunidad de adsorción de CO, THC sobre un punto activo de Pt.

En otras palabras, dado que el catalizador se dispersa de manera uniforme en las partículas 4 de SiC, el área de contacto del gas de escape con la capa 2 de recubrimiento de catalizador puede agrandarse. Por lo tanto, puede promoverse la oxidación del CO y el HC del gas de escape.

Además, la realización de la invención puede modificarse como sigue.

- El material cerámico que constituye el filtro 10 de retención de catalizador no es necesariamente un cuerpo poroso como en la realización, ni una estructura de panal. Esto es, es posible seleccionar un agregado de red de fibras cerámicas, una espuma cerámica o similar como material constituyente del filtro.

- El material cerámico que constituye el filtro 10 de retención de catalizador no se limita necesariamente a carburo de silicio como en la realización y es posible seleccionar, por ejemplo, nitruro de silicio, cordierita, sialón o similares.

- El catalizador puede no estar retenido sobre la superficie del material cerámico poroso que constituye el filtro 10 de retención de catalizador.

Como se menciona anteriormente en detalle, de acuerdo con la invención, se proporciona el filtro de retención de catalizador con menos pérdida de presión del gas de escape y mejorando la resistencia mecánica. Y también, de acuerdo con la invención, se proporciona el filtro de retención de catalizador con una eficacia de captura mayor de las partículas incluidas en el gas de escape.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un filtro de retención de catalizador para la purificación de gas de escape, que comprende partículas cerámicas sinterizadas que constituyen un soporte cerámico con un tamaño de poro promedio de 10 a 250 μm y una porosidad del 40-80 %, en las que una desviación estándar de la distribución del tamaño de poro cuando el tamaño de poro se representa por un logaritmo común es de 0,05 a 0,40 basada en la medida del tamaño de poro promedio mediante un procedimiento de presión de mercurio, comprendiendo cada una de dichas partículas una capa de recubrimiento de catalizador que forma un recubrimiento alrededor de las partículas distinto del de las partes unidas sinterizadas de las partículas.
- 10 2. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento de catalizador comprende un catalizador, un cocatalizador y un material de soporte.
3. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el catalizador comprende un elemento seleccionado de entre un elemento metal noble, un elemento del grupo VIa de la tabla periódica y un elemento del grupo VIII de la tabla periódica.
- 15 4. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el cocatalizador comprende al menos un elemento seleccionado de entre cerio (Ce), lantano (La), bario (Ba) y calcio (Ca) o uno de sus compuestos.
5. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material de soporte comprende al menos uno seleccionado de entre alúmina, circonia, titania y sílice.
- 20 6. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el soporte cerámico comprende carburo de silicio, nitruro de silicio, cordierita, mullita, sialón, sílice o fosfato de circonio.
7. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el soporte cerámico comprende una estructura de panal con numerosos orificios pasantes definidos por paredes de celda.
- 25 8. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el soporte cerámico comprende un patrón ajedrezado formado cerrando de forma alternativa ambas partes de extremo con cuerpos de cierre.
9. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro no es de más de 0,20.
- 30 10. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el tamaño de poro promedio es de 10 a 100 μm y la porosidad del soporte cerámico es del 50 al 80 %.
11. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el catalizador comprende un elemento seleccionado de entre cerio (Ce), cobre (Cu), vanadio (V), hierro (Fe), oro (Au), plata (Ag), platino (Pt), paladio (Pd), rodio (Rh), níquel (Ni), cobalto (Co), molibdeno (Mo) y wolframio (W).
- 35 12. El filtro de retención de catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el filtro de retención de catalizador comprende un soporte cerámico que tiene al menos dos partes de extremo, ambas partes de extremos del soporte cerámico se cierran con elementos de cierre con un patrón ajedrezado y las posiciones que han de cerrarse difieren entre un extremo y el otro del soporte cerámico.
- 40 13. Un aparato para la purificación de gas de escape que comprende una carcasa dispuesta en una trayectoria de escape de un motor de combustión interna y un filtro de retención de catalizador dispuesto en la carcasa, en el que el filtro de retención de catalizador se fabrica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

Fig.1 (a)

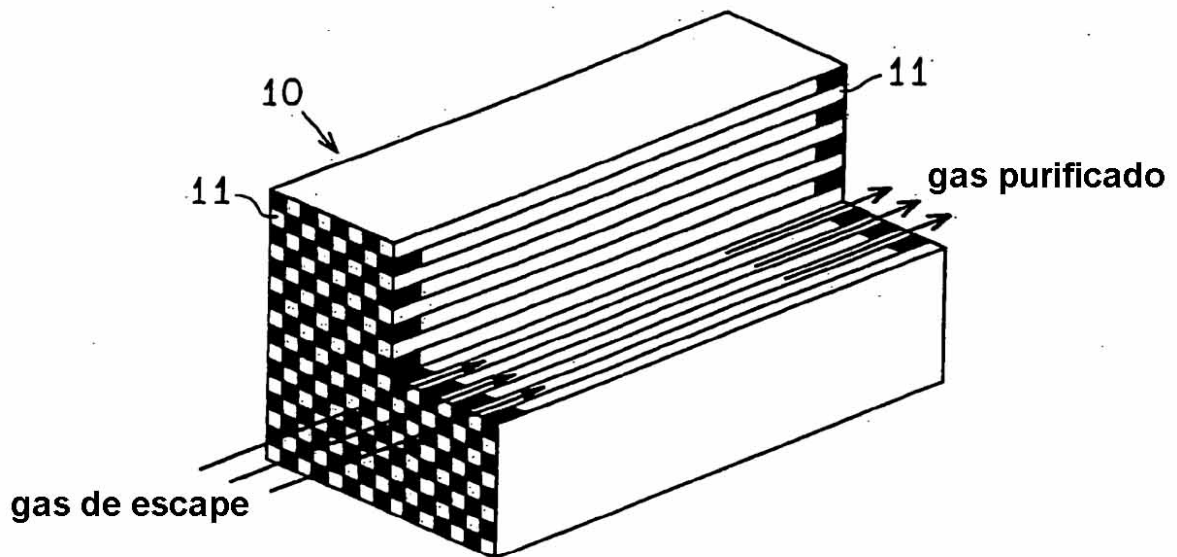


Fig.1 (b)

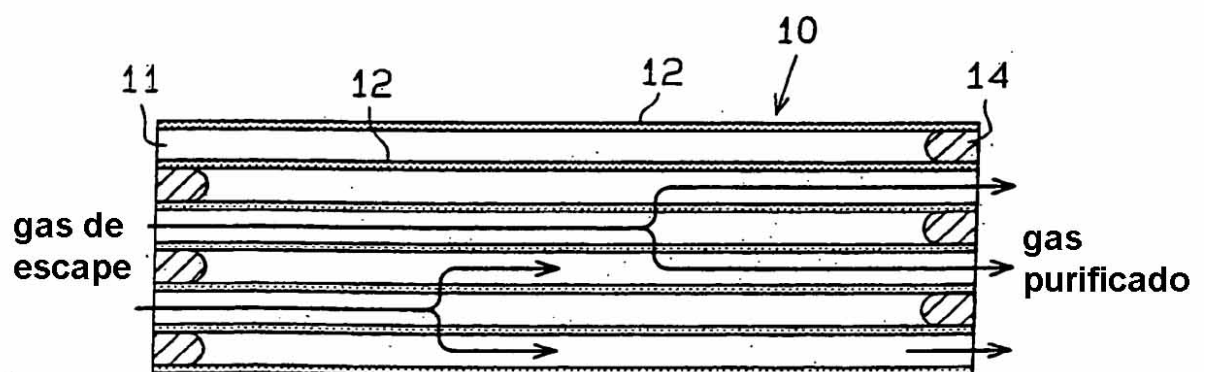


Fig. 2

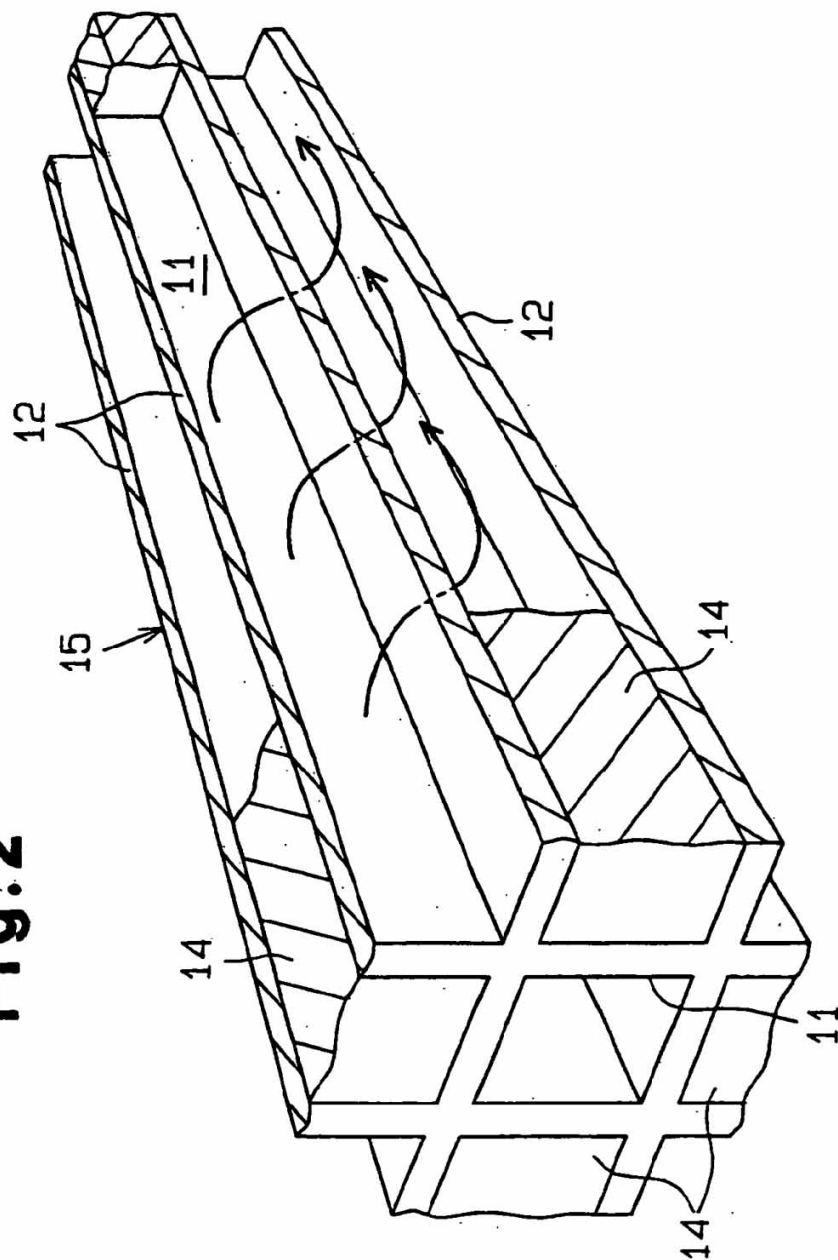


Fig.3 (a)

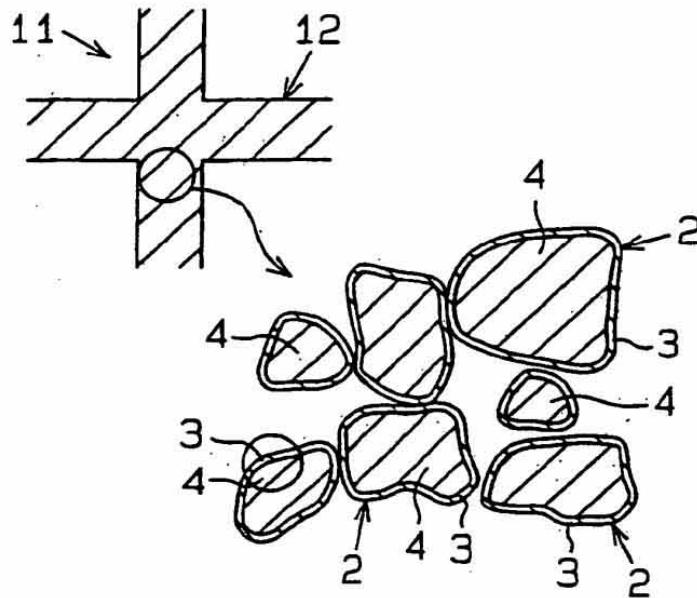


Fig.3 (b)

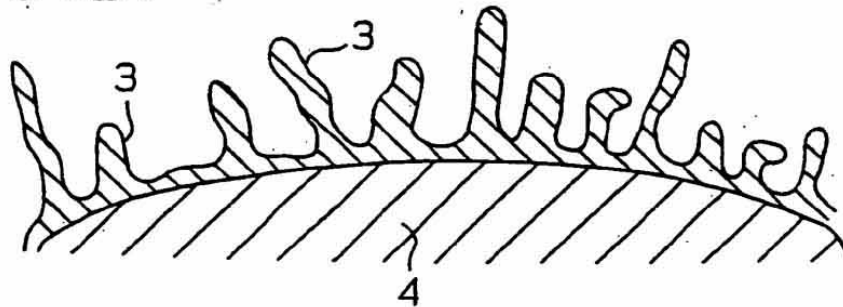
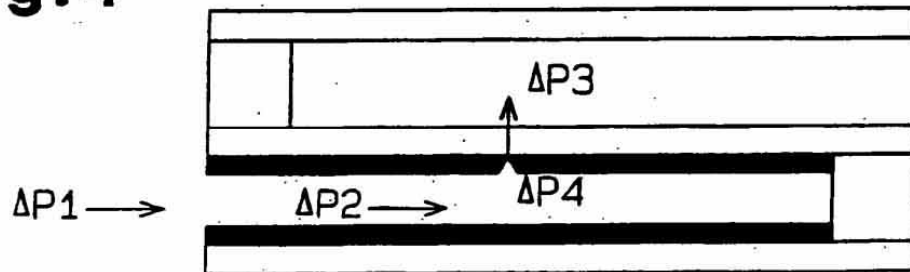


Fig.4



$$\Delta P = \Delta P1 + \Delta P2 + \Delta P3 + \Delta P4 \text{ (Figura 1)}$$

$\Delta P1$: resistencia debida al estrechamiento de la abertura de la trayectoria

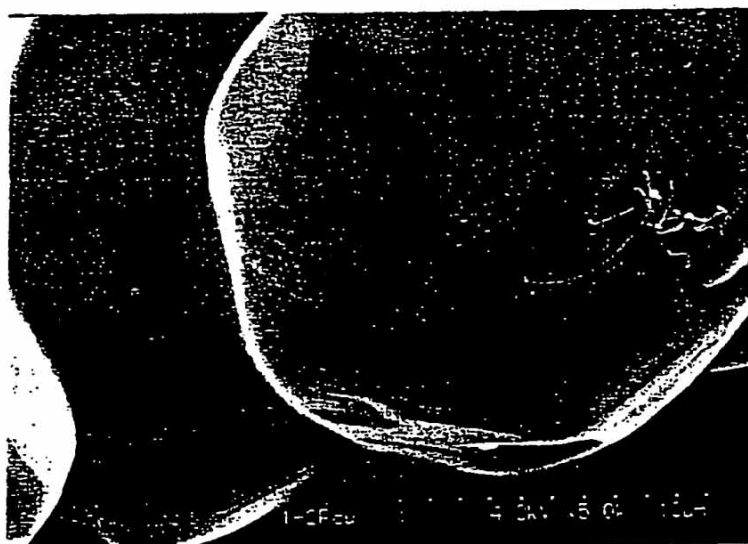
$\Delta P2$: resistencia al pasar a través de una tubería fina

$\Delta P3$: resistencia al pasar a través de la pared

$\Delta P4$: resistencia al pasar a través del MP depositado

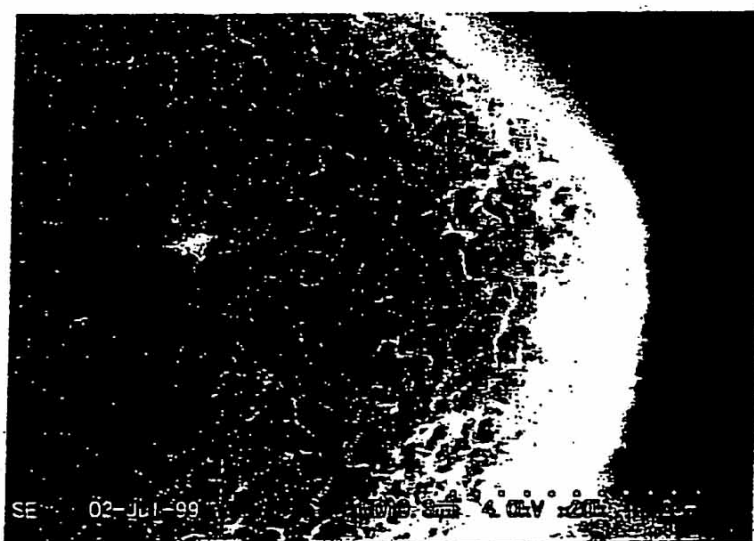
Fig.5 (a)

<<100 $\bar{C}$ 30h>>



(sin película fina)

Fig.5 (b)



Realización de la invención
(presencia de película fina)

Fig.6 (a)

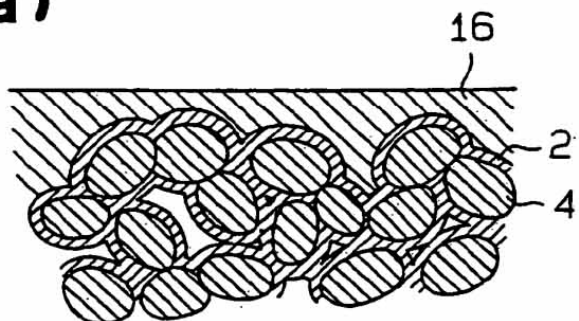


Fig.6 (b)

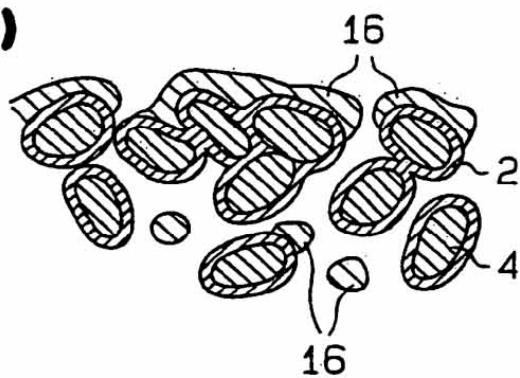


Fig.6 (c)

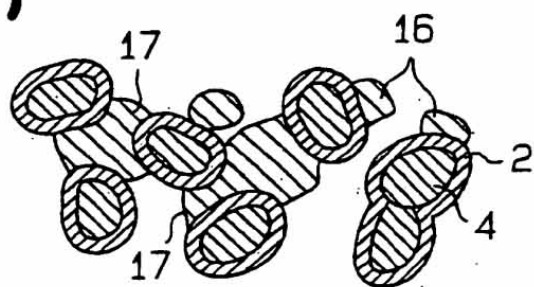


Fig. 6 (d)

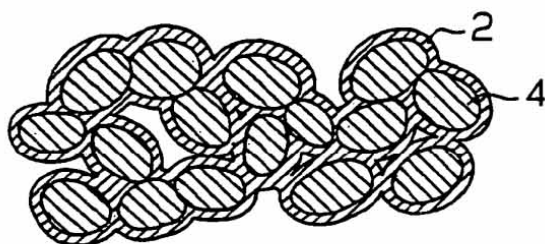


Fig. 6 (e)

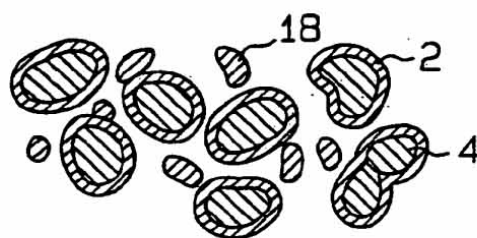


Fig. 6 (f)

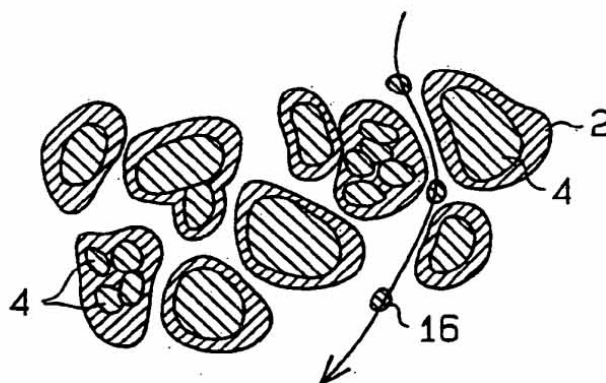


Fig. 6 (g)

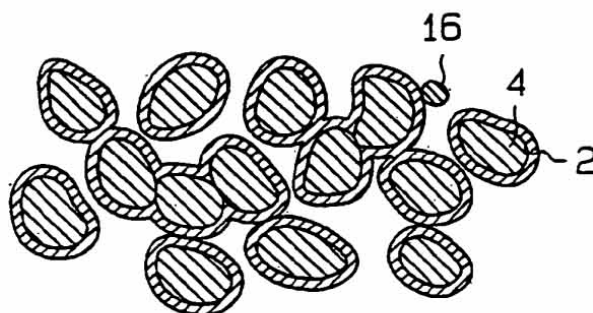


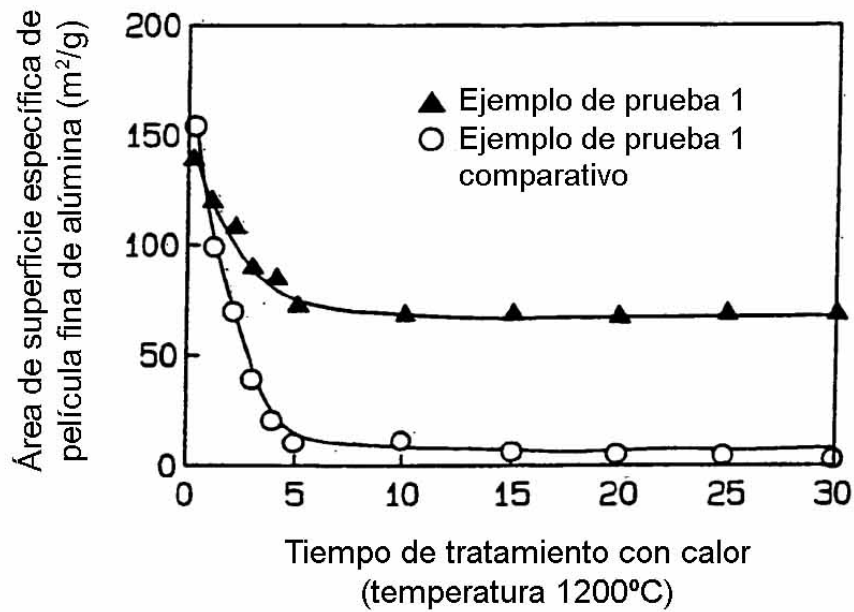
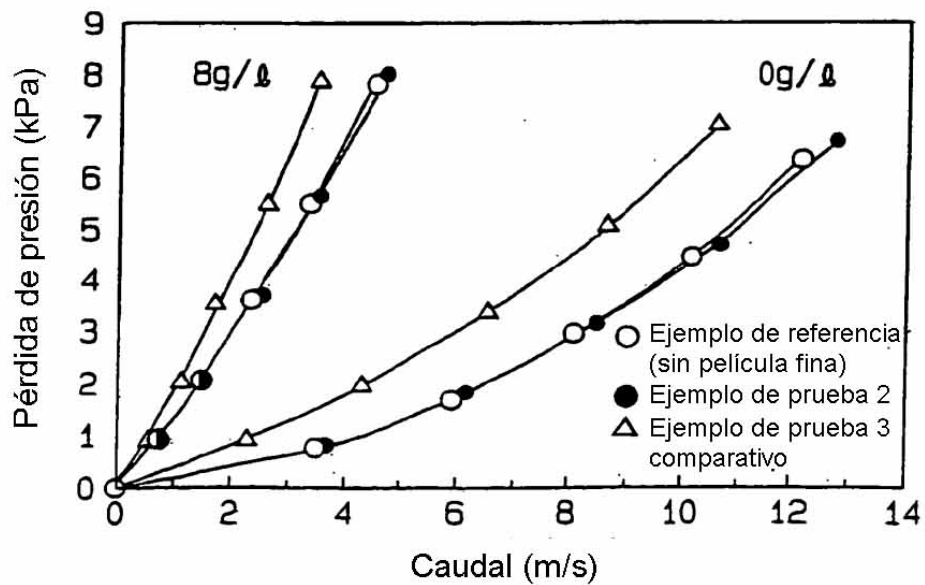
Fig.7**Fig.8**

Fig. 9 (a)

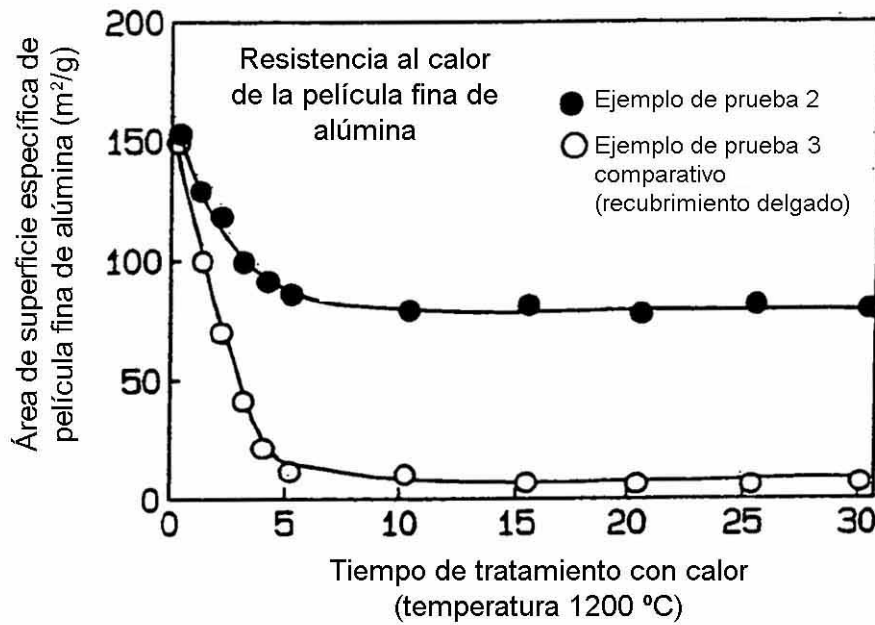


Fig. 9 (b)

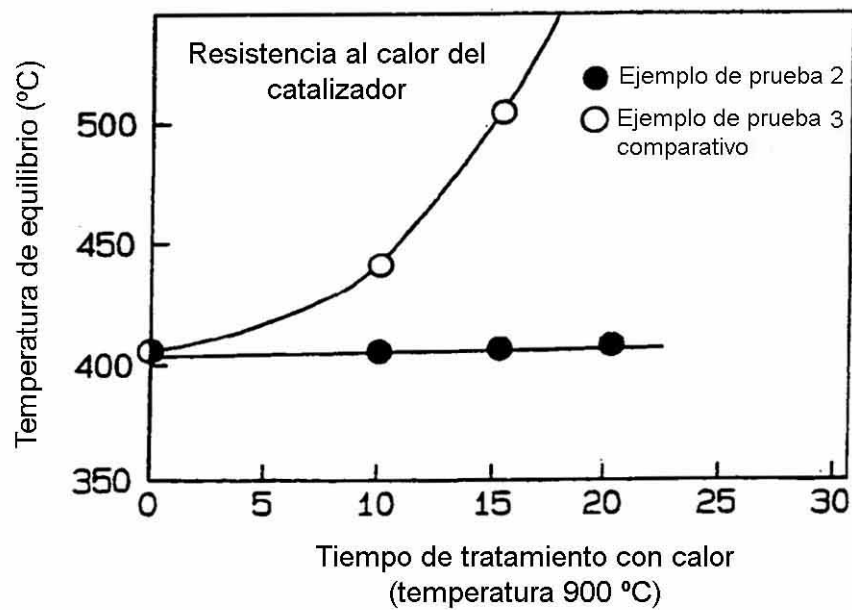


Fig.10

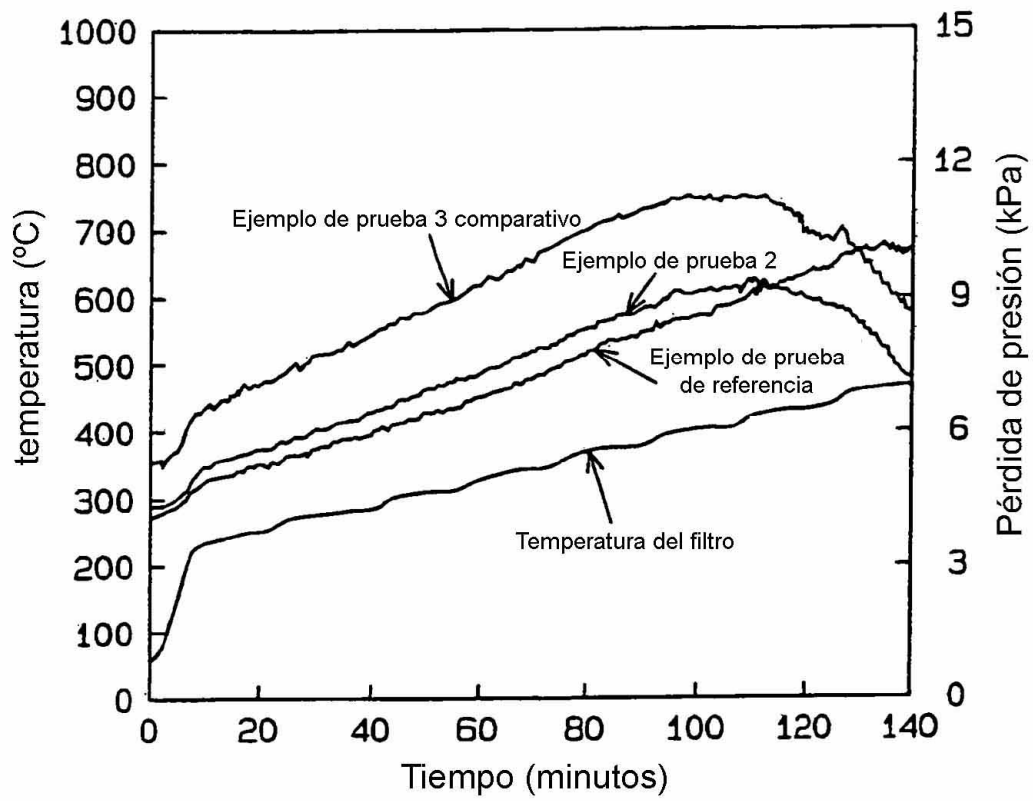


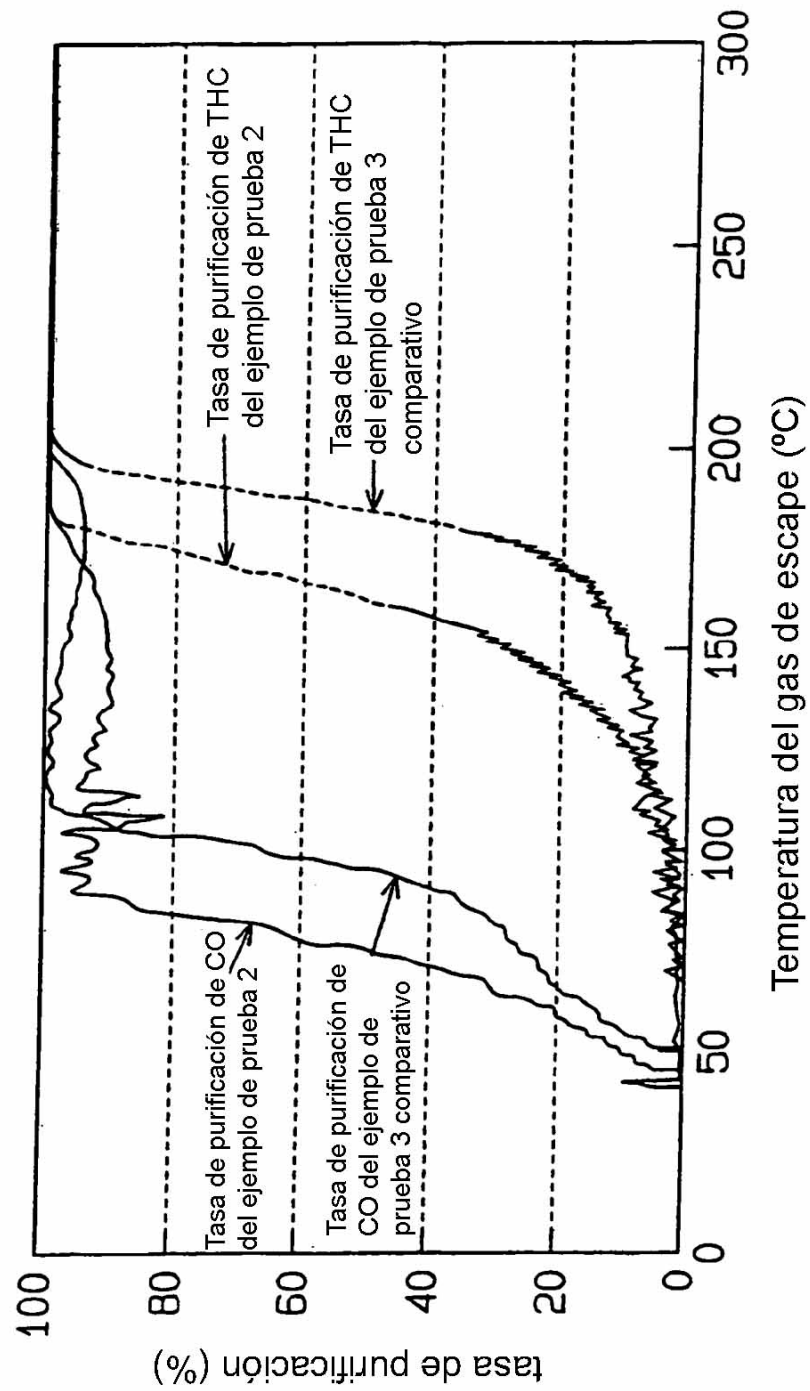
Fig.11

Fig.12(a)

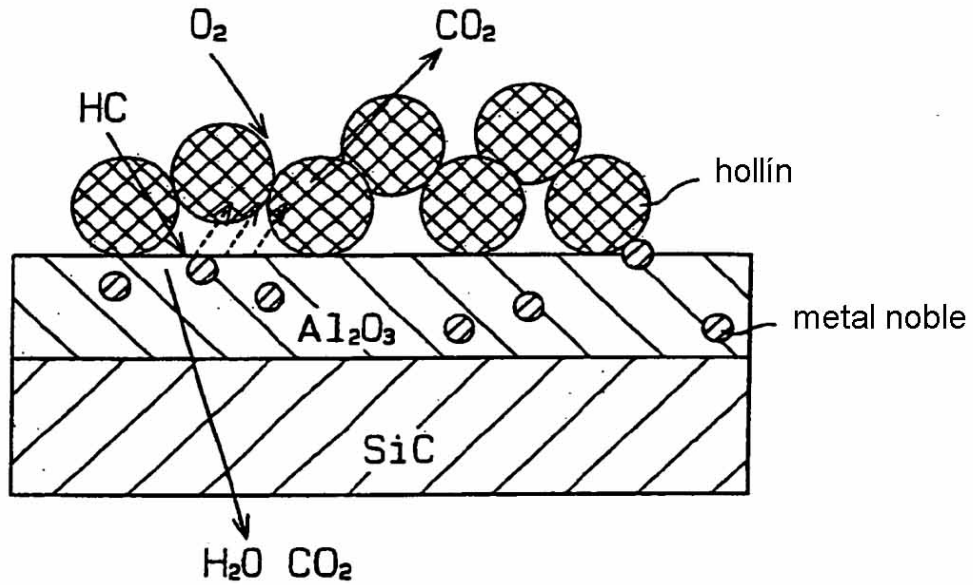


Fig.12(b)

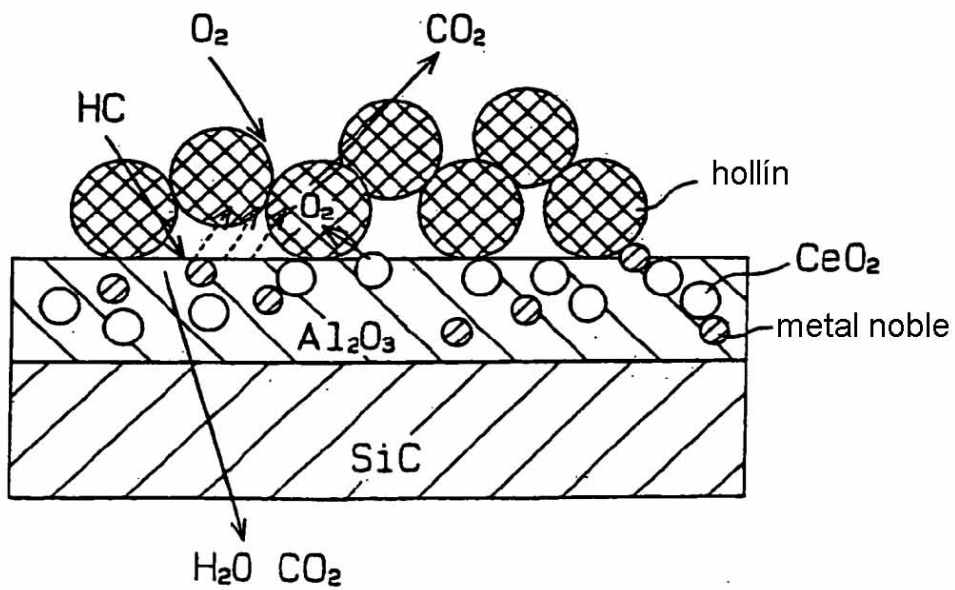


Fig.13 (a)

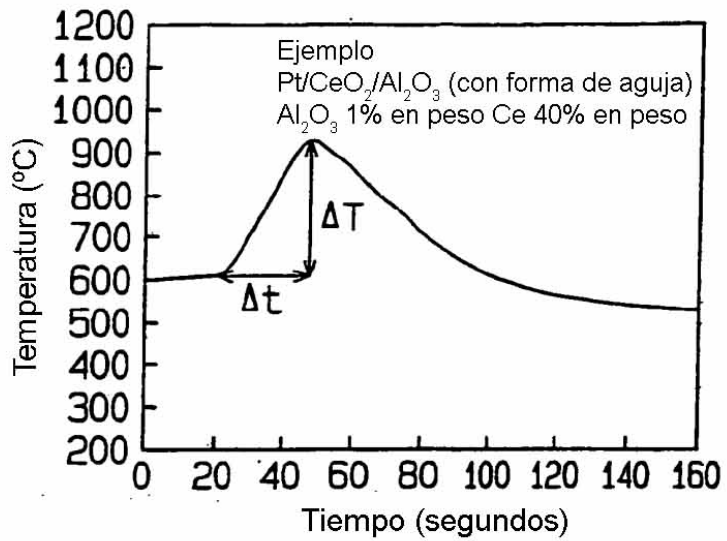


Fig.13 (b)

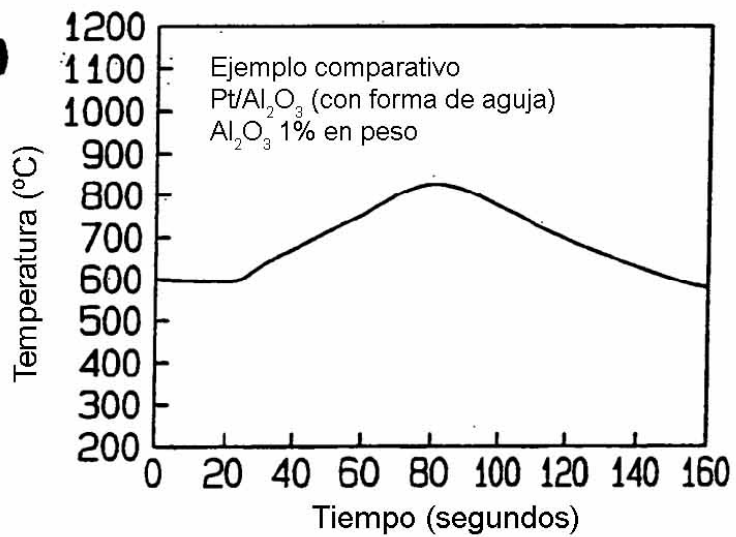


Fig.13 (c)

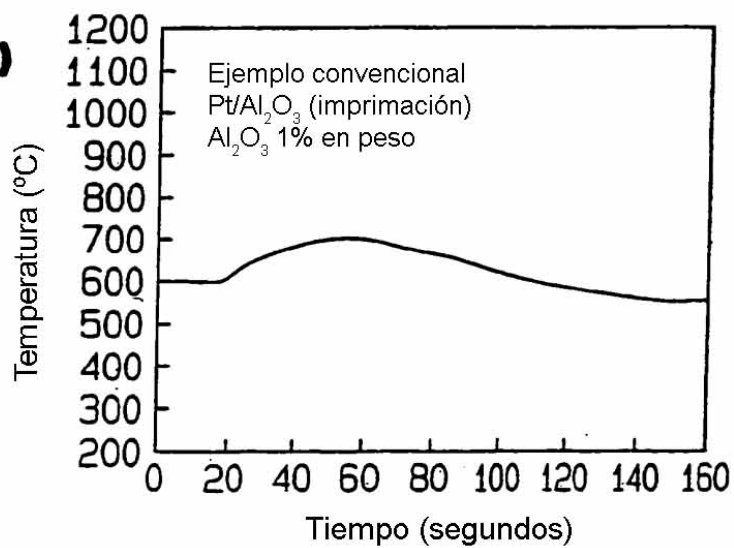


Fig.14

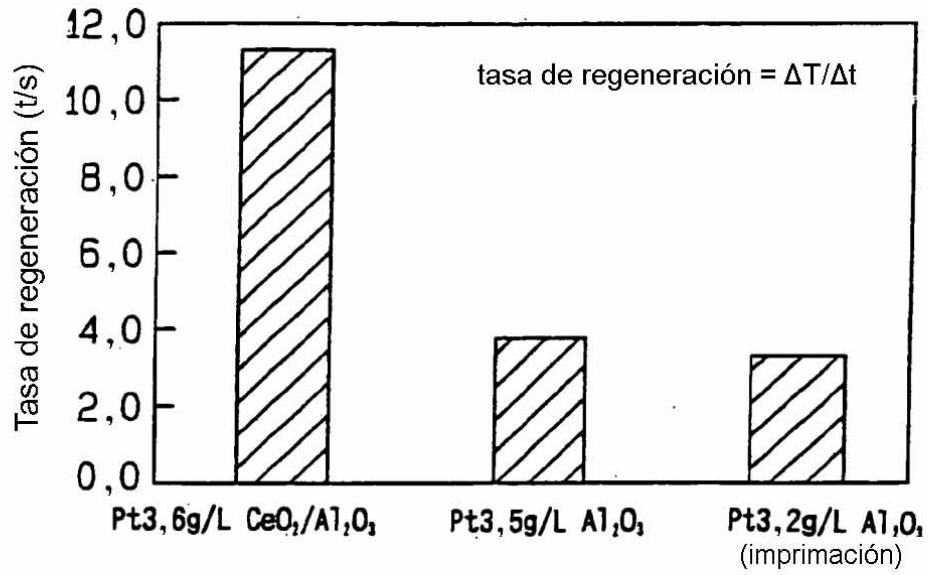


Fig.15

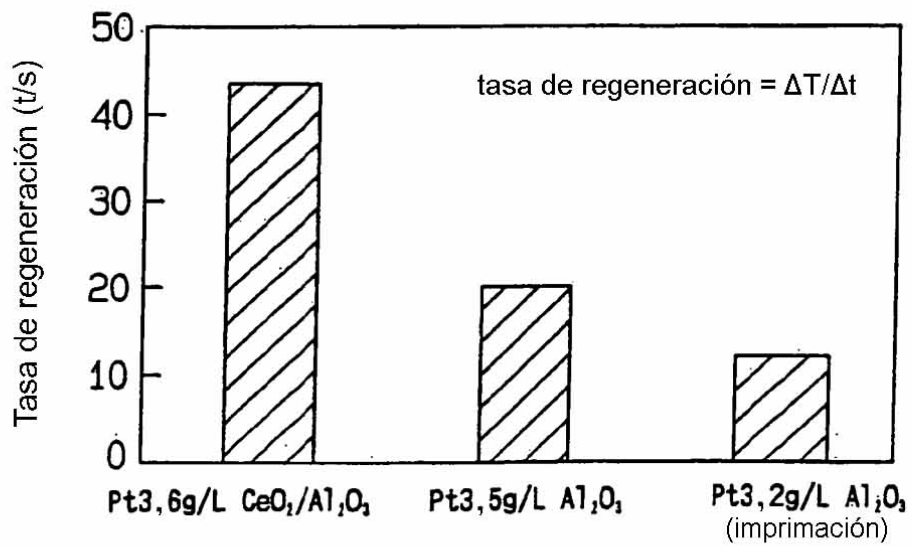


Fig.16

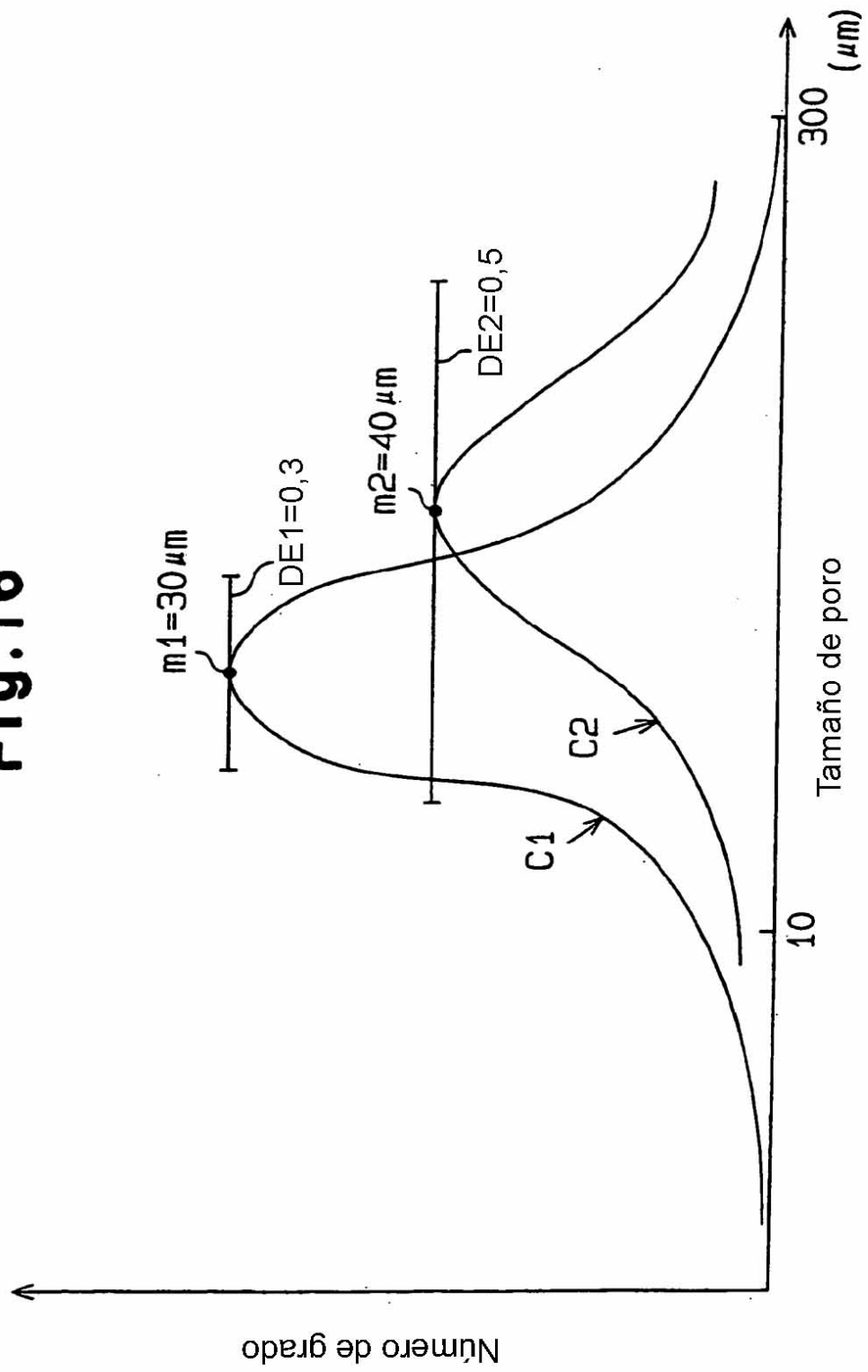


Fig.17 (a)

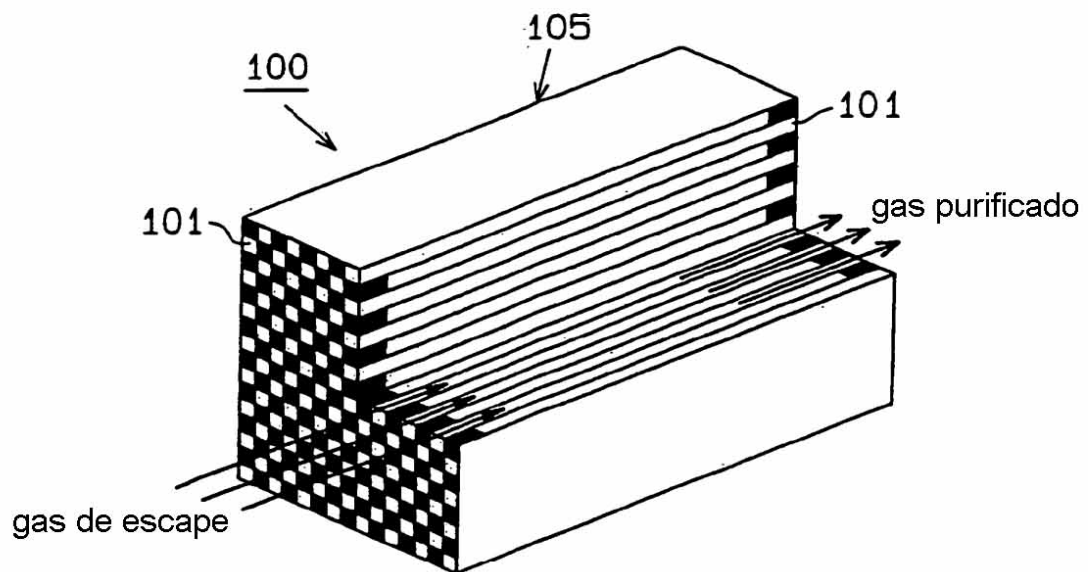
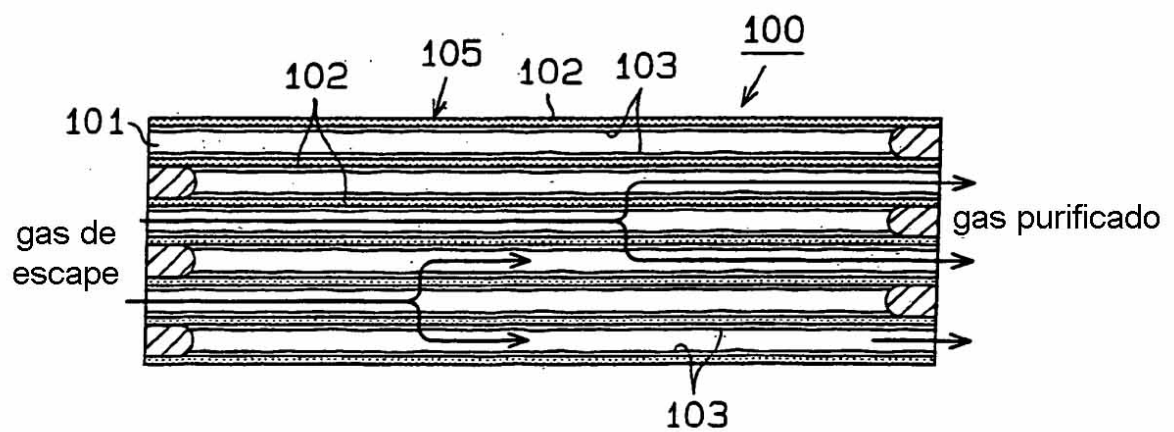


Fig.17 (b)



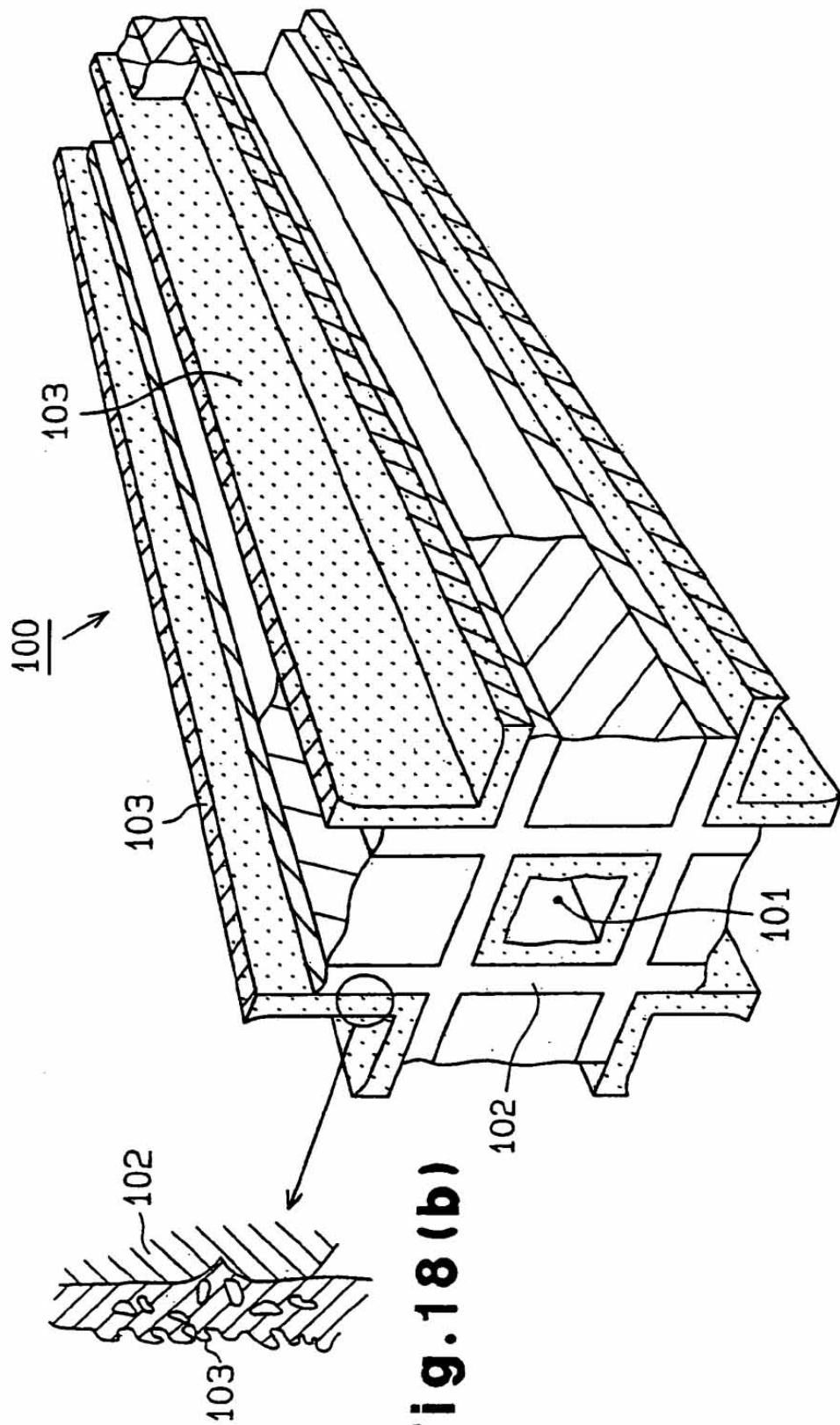


Fig. 18(a)

Fig. 18(b)

Fig.19(a)

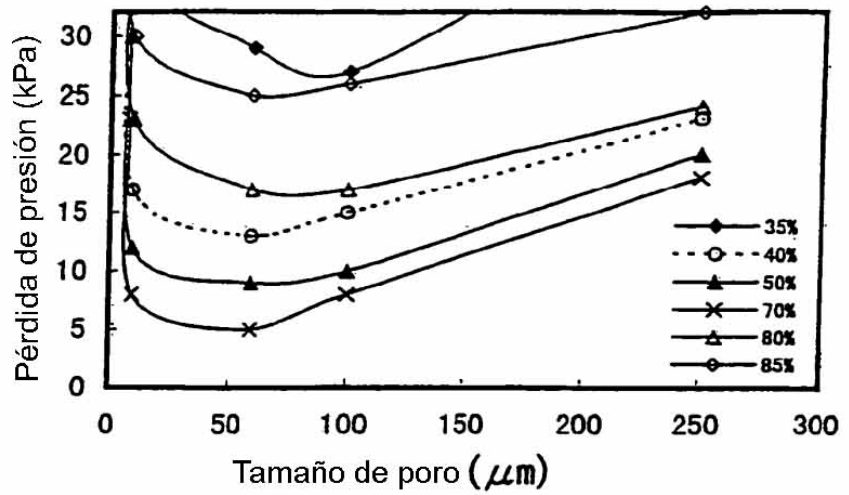


Fig.19(b)

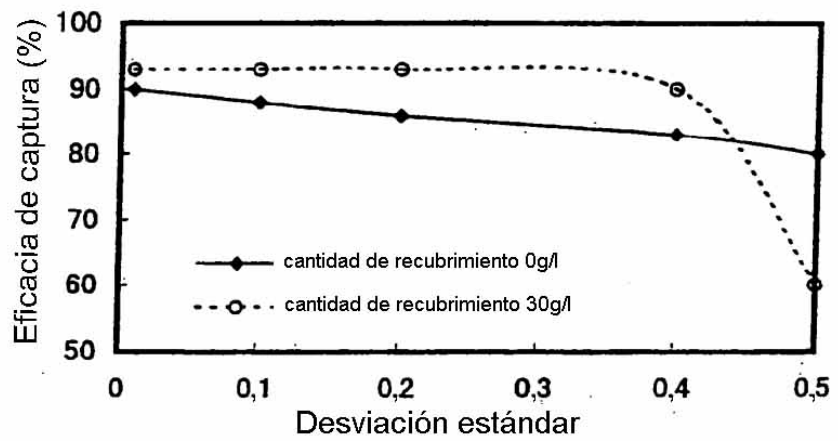


Fig.19(c)

