

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 611**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/66** (2006.01)  
**B01D 53/94** (2006.01)  
**B01J 35/10** (2006.01)  
**F01N 3/021** (2006.01)  
**F01N 3/023** (2006.01)  
**F01N 3/035** (2006.01)  
**F01N 3/24** (2006.01)  
**F01N 3/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2011 E 11852234 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2659968**

54 Título: **Uso de un catalizador de combustión de partículas y un filtro de partículas y procedimientos de preparación de los mismos**

30 Prioridad:

**27.12.2010 JP 2010291099**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.02.2016**

73 Titular/es:

**MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD. (100.0%)  
1-11-1, Osaki, Shinagawa-ku  
Tokyo 141-8584, JP**

72 Inventor/es:

**KOGAWA, TAKAHIRO y  
ABE, AKIRA**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 561 611 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

5      Uso de un catalizador de combustión de partículas y un filtro de partículas y procedimientos de preparación de los mismos.

### Campo técnico

10     La presente invención se refiere a un catalizador de combustión de partículas, a un procedimiento para la producción del catalizador de combustión de partículas, a un filtro de partículas y a un procedimiento para la producción del filtro de partículas. Más en particular, la presente invención se refiere a un catalizador de combustión de partículas que puede eliminar por oxidación la materia particulada emitida por un motor diésel de combustión interna, a un procedimiento para la producción del catalizador, a un filtro de partículas que incluye el catalizador de combustión de partículas depositado sobre un sustrato y a un procedimiento para la producción del filtro.

### Técnica anterior

20     El gas de escape emitido por un motor diesel contiene óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y materia particulada (MP, sustancias en forma de partículas), y la liberación de estas sustancias a la atmosfera sin ningún tratamiento es una causa principal de la contaminación del aire. Por consiguiente, se requiere un control riguroso de la emisión de estas sustancias. Como medio eficaz para eliminar la materia particulada, se ha propuesto un catalizador de oxidación del tipo de flujo continuo para la combustión de la tracción orgánica soluble (SOF) y un sistema de atrape del gas de escape del motor diesel que emplea un filtro de partículas para motores diesel (DPF) para atrapar el hollín. Sin embargo, el DPF debe regenerarse mediante la eliminación continua o intermitente de la materia particulada atrapada en el mismo por oxidación.

30     Hasta el momento, los sistemas de regeneración continua propuestos incluían un sistema que empleaba un catalizador que contenía un soporte hecho de un óxido inorgánico (por ejemplo, óxido de circonio, óxido de vanadio u óxido de cerio) y un metal noble costoso (por ejemplo, Pt) depositado sobre el soporte (véanse, por ejemplo, los documentos de patente 1, 2 o 3) y un procedimiento de regeneración continuo que empleaba  $\text{NO}_2$  (véase, por ejemplo, el documento de patente 4). En el procedimiento de regeneración continua, debe proporcionarse un catalizador de oxidación (por ejemplo, de Pt) para la conversión de NO a  $\text{NO}_2$  por oxidación por delante del DPF, lo que eleva el coste. Además, la reacción con  $\text{NO}_2$  tiene lugar en condiciones limitadas, incluida la relación entre  $\text{NO}_x$  y C, lo que es problemático.

40     También se ha propuesto un catalizador de combustión de partículas que no contiene metales nobles (es decir, metales costosos), en que el catalizador puede eliminar el hollín por oxidación a menor temperatura. En presencia del catalizador, la reacción de oxidación tiene lugar solo con oxígeno. De este modo, el hollín puede eliminarse por oxidación a baja temperatura con cualquier concentración de  $\text{NO}_x$  en el gas de escape. El catalizador de combustión de partículas incluye un soporte formado por un óxido compuesto de cerio y circonio con un contenido de óxido de cerio del 5 al 50% en masa y un primer catalizador que está formado por al menos un metal de entre Au y Ru o un óxido del metal y está depositado sobre el soporte (véase el documento de patente 5).

50

### Documentos de la técnica anterior

### Documentos de patente

5 Documento de patente 1: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º Hei 10-047035

Documento de patente 2: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º 2003-334443

10 Documento de patente 3: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º 2004-058013

Documento de patente 4: patente japonesa n.º 3012249

15 Documento de patente 5: patente japonesa n.º 4144898

20 También se describen catalizadores para la purificación del gas de escape de automóviles en el documento EP 1985353. Estos comprenden un componente de aleación de platino y paladio y un componente catalizador que contiene platino depositados separadamente sobre un óxido inorgánico resistente al calor. Además, el artículo "Influence of co-metals on bi-metallic palladium catalysts for methane combustion" de Persson K. y *col.*, Journal of catalysis, vol. 231, n.º 1, 1 de abril de 2005, págs. 139-150, describe catalizadores que comprenden paladio y un cometal seleccionado entre Co, Rh, Ir, Ni, Pt, Cu, Ag y Au y su uso en la combustión de metano.

25

### Resumen de la invención

#### Problemas que ha de solucionar la invención

30 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un catalizador de combustión de partículas que pueda eliminar el hollín por oxidación con cualquier concentración de NO<sub>x</sub> en el gas de escape, porque la reacción de oxidación tenga lugar solo con oxígeno; que presente una excelente resistencia al calor, y que, incluso después de un tratamiento prolongado a alta temperatura, pueda eliminar el hollín por oxidación a baja temperatura y con una alta tasa de  
35 combustión, con solo pequeñas cantidades de HC y CO escapando a través del catalizador (denominadas en adelante "cantidades de escape de HC y de CO"). Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción del catalizador. Otro objetivo más de la invención es proporcionar un filtro de partículas que incluya el catalizador de combustión de partículas depositado sobre un sustrato. Aun otro objetivo más de la invención  
40 es proporcionar un procedimiento para la producción del filtro.

#### Medios para solucionar los problemas

45 Con el fin de alcanzar los objetivos mencionados anteriormente, los presentes inventores han llevado a cabo estudios exhaustivos y han encontrado que los objetivos pueden alcanzarse haciendo que una aleación de Ag-Pd con una relación de composición en un intervalo específico se deposite, como componente catalítico, sobre un soporte poroso de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en un intervalo específico, la presente invención se ha  
50 conseguido sobre la base de este resultado.

5 Por consiguiente, el catalizador de combustión de partículas de la presente invención se caracteriza porque comprende un soporte poroso de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm y, como componente catalítico, una aleación que contiene Ag en una cantidad del 75 al 25% en masa y Pd en una cantidad del 25 al 75% en masa, en que la aleación está depositada sobre la superficie del soporte poroso de alúmina y/o las paredes interiores de los poros del soporte poroso de alúmina.

10 El procedimiento para la producción de un catalizador de combustión de partículas de la presente invención se caracteriza porque el procedimiento comprende la impregnación de un soporte poroso de alúmina, cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm, con una disolución acuosa que contiene iones de Ag y una disolución acuosa que contiene iones de Pd; la evaporación hasta sequedad; y la cocción del soporte en aire a una temperatura de 700 a 1.000°C durante [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o más.

15 El filtro de partículas de la presente invención se caracteriza porque comprende una base de filtro formada por un material cerámico o metálico y el catalizador de combustión de partículas mencionado anteriormente depositado sobre la base de filtro.

20 El procedimiento para la producción de un filtro de partículas de la presente invención se caracteriza porque el procedimiento comprende la impregnación de un soporte poroso de alúmina, cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm, con una disolución acuosa que contiene iones de Ag y una disolución acuosa que contiene iones de Pd como componentes catalíticos; la evaporación hasta sequedad; la aleación de Ag y Pd mediante la cocción del soporte en aire a una temperatura de 700 a 1.000°C durante [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o más para formar así un catalizador de combustión de partículas; la formación de una lechada que contiene el catalizador de combustión de partículas; el recubrimiento de una base de filtro formada por un material cerámico o metálico con la lechada; y el secado y la cocción de la base de filtro.

### **Efectos de la invención**

35 El catalizador de combustión de partículas y el filtro de partículas de la presente invención pueden eliminar el hollín por oxidación con cualquier concentración de NO<sub>x</sub> en el gas de escape, dado que la reacción de oxidación tiene lugar solo con oxígeno; presenta una excelente resistencia al calor: e incluso después de un tratamiento prolongado a alta temperatura, puede eliminar el hollín por oxidación a baja temperatura y con una alta tasa de combustión, con solo pequeñas cantidades de escape de HC y de CO.

### **Breve descripción de los dibujos**

45 (Figura 1) Un gráfico que muestra los perfiles de distribución del tamaño de poros de la especie de alúmina  $\theta$  estabilizada con La empleada en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1, 2 y 5, en que los perfiles de distribución del tamaño de poros se obtienen por medio de un porosímetro de mercurio.

### **Modos de llevar a cabo la invención**

50 En el cuerpo poroso de alúmina empleado en la presente invención, el perfil de distribución del tamaño de poros del mismo, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio,

5 presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm, preferentemente de 11 a 60 nm, con mayor preferencia de 11 a 55 nm. Según se usa en este documento, la expresión "el perfil de distribución del tamaño de poros del mismo, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio" se refiere específicamente al perfil de distribución del tamaño de poros de un cuerpo poroso de alúmina, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio "Auto Pore IV 9520" (producto de Micromeritics) a una presión de 0,0035 a 255 MPa. Cuando se emplea una alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo inferior a 10 nm, los efectos objetivo de la presente invención tienden a reducirse después de un tratamiento prolongado a alta temperatura, lo que no se prefiere. En el caso de que se emplee una alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo superior a 100 nm, la manera en que cambian los efectos objetivo de la presente invención después de un tratamiento prolongado a alta temperatura no está clara.

15 El cuerpo poroso de la presente invención puede seleccionarse entre varias especies de alúmina, tales como alúmina  $\alpha$ , alúmina  $\gamma$  y alúmina  $\theta$ . Preferentemente, el cuerpo poroso de alúmina tiene un área superficial específica de aproximadamente 100 a aproximadamente 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . Se emplea preferentemente un cuerpo poroso formado por alúmina estabilizada con La (estabilizada con  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). En el cuerpo poroso de alúmina estabilizada con La, se prefiere una relación de masas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$  de 99/1 a 93/7, con mayor preferencia de 97/3 a 95/5.

25 El perfil de distribución del tamaño de poros del cuerpo poroso de alúmina estabilizada con La empleado en la presente invención, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta preferentemente un máximo entre 10 y 100 nm, con mayor preferencia entre 11 y 60 nm y aun con mayor preferencia entre 11 y 55 nm. La figura 1 muestra los perfiles de distribución del tamaño de poros de diversas especies de alúmina  $\theta$  estabilizada con La con diferentes valores máximos, en que los perfiles de distribución del tamaño de poros se determinan por medio de un porosímetro de mercurio. Estas especies de alúmina  $\theta$  estabilizada con La están disponibles comercialmente. A través del uso de un cuerpo poroso de alúmina estabilizada con La, cuyo perfil de distribución del tamaño de poros presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm, en combinación con una aleación de Ag-Pd, pueden alcanzarse favorablemente los efectos objetivo de la presente invención incluso después de un tratamiento prolongado a alta temperatura.

35 El catalizador de combustión de partículas de la presente invención contiene, como componente catalítico, una aleación de Ag-Pd. Cuando el contenido de Pd de la aleación es inferior al 20% en masa o superior al 80% en masa, los efectos de la presente invención son escasos. Por lo tanto, la aleación que sirve como componente catalítico empleada en la presente invención tiene un contenido de Ag del 75 al 25% en masa, preferentemente del 70 al 30% en masa y un contenido de Pd del 25 al 75% en masa, preferentemente del 30 al 70% en masa. Desde el punto de vista de la reducción de costes, se prefiere reducir la cantidad del costoso Pd. Es decir, preferentemente, el contenido de Ag es del 75 al 65% en masa y el contenido de Pd es del 25 al 35% en masa.

45 En el catalizador de combustión de partículas de la presente invención, la aleación como componente catalítico se deposita preferentemente en una cantidad de 1 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del soporte poroso de alúmina. Cuando la cantidad de la aleación con respecto a la cantidad del soporte es inferior a una parte en masa, el efecto catalítico no puede alcanzarse plenamente, mientras que cuando la cantidad de la aleación supera las 50 partes en masa, no puede alcanzarse un efecto proporcional al aumento. En el

último caso, es probable que disminuya la actividad catalítica por unidad de masa de la aleación.

5 En una realización del procedimiento para la producción de un catalizador de combustión de partículas de la presente invención, un soporte poroso de alúmina, cuya distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo dentro del intervalo de 10 a 100 nm, se impregna con una disolución acuosa que contiene iones de Ag (por ejemplo, una disolución acuosa de nitrato de plata) y una disolución acuosa que contiene iones de Pd (por ejemplo, una disolución acuosa de nitrato de paladio), en una 10 relación tal que la aleación formada tiene un contenido de Ag del 75 al 25% en masa y un contenido de Pd del 25 al 75% en masa y la cantidad de la aleación (componente catalítico) se ajusta a de 1 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del soporte. Después, se lleva a cabo la evaporación hasta sequedad, por ejemplo, a 120°C, y el soporte se cuece en aire a una temperatura de 700 a 1.000°C, preferentemente de 800 a 950°C durante [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o mas, para asegurar así la aleación de Ag y Pd. 15

En el procedimiento de la presente invención para la producción de un catalizador de combustión de partículas, la etapa de impregnación del procedimiento anterior puede alterarse de la manera siguiente. Específicamente, se mezclan una disolución acuosa que contiene iones de Ag (por ejemplo, una disolución acuosa de nitrato de plata) y una disolución acuosa que contiene iones de Pd (por ejemplo, una disolución acuosa de nitrato de paladio) en una 20 relación tal que la aleación formada tiene un contenido de Ag del 75 al 25% en masa y un contenido de Pd del 25 al 75% en masa y a la disolución acuosa se le añade en agitación un soporte poroso de alúmina (soporte del catalizador), cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm, en una relación tal que la cantidad de la aleación (componente catalítico) se ajusta a de 1 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del soporte. Después, la lechada resultante se evapora hasta sequedad, por ejemplo, a 120°C, y el soporte se cuece en aire a una temperatura de 700 a 1.000°C, preferentemente de 800 a 950°C 30 durante [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o más, para asegurar así la aleación de Ag y Pd.

En el procedimiento de producción anterior, se requiere que el tiempo de cocción sea de [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o más y preferentemente de 10 a 30 horas, con mayor preferencia de 15 a 25 horas. La condición del tiempo de cocción de la presente invención, es decir, [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o mas, ha sido establecida en numerosos 35 experimentos.

En la producción del filtro de partículas de la presente invención mediante la aplicación del catalizador de combustión de partículas de la presente invención sobre una base de filtro, 40 preferentemente se forma un componente aglutinante como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la superficie del soporte poroso de alúmina. Al proporcionar un componente aglutinante sobre la superficie del soporte, se mejora la unión entre el material de sustrato y el soporte, con lo que puede aumentarse la durabilidad y la resistencia al calor del producto catalizador.

45 El filtro de partículas de la presente invención puede tener cualquier forma conocida de filtro de partículas, pero se prefiere una estructura tridimensional. Algunos ejemplos específicas de formas de filtro con una estructura tridimensional incluyen filtros de flujo de pared, de panel de flujo continuo, de malla metálica, de fibra cerámica, de metal poroso, relleno de partículas y de espuma. Algunos ejemplos de material de sustrato incluyen materiales cerámicos como 50 cordierita y SiC y aleaciones tales como una aleación de Fe-Cr-Al y una aleación inoxidable.

A continuación se describirá el procedimiento para la producción de un filtro de partículas de la presente invención.

5 En primer lugar, un soporte poroso de alúmina, cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm, se impregna con una disolución acuosa que contiene iones de Ag (por ejemplo, una disolución acuosa de nitrato de plata) y una disolución acuosa que contiene iones de Pd (por ejemplo, una disolución acuosa de nitrato de paladio) en una relación tal que la aleación formada tiene un contenido de Ag del 75 al 25% en masa y un contenido de Pd del 25 al 75% en masa y la cantidad de la aleación (componente catalítico) se ajusta a de 1 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del soporte. Después se lleva a cabo la evaporación hasta sequedad, por ejemplo, a 120°C, y el soporte se cuece en aire a una temperatura de 700 a 1.000°C, preferentemente de 800 a 950°C durante [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o más, para asegurar así la aleación de Ag y Pd, con lo que se produce un polvo de un catalizador de combustión de partículas. El catalizador de combustión de partículas así producido se mezcla con agua y un componente aglutinante opcional, como SiO<sub>2</sub> o sol de alúmina, y la mezcla se tritura en húmedo suficientemente mediante un triturador tal como un molino de bolas. La lechada así formada se aplica sobre una base de filtro, tal como una base de filtro de cerámica. La base de filtro recubierta se somete a evaporación hasta sequedad, por ejemplo, a 120°C, y después se cuece (típicamente a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C), para producir así el filtro de partículas de la presente invención.

25 Alternativamente, el filtro de partículas de la presente invención puede producirse mediante el procedimiento siguiente. En primer lugar, un soporte poroso de alúmina, cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm, se mezcla con agua y un componente aglutinante opcional, como SiO<sub>2</sub> o sol de alúmina, y la mezcla se tritura en húmedo suficientemente mediante un triturador tal como un molino de bolas. La lechada así formada se aplica sobre una base de filtro, tal como una base de filtro de cerámica. El soporte así recubierto se cuece después (típicamente a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C) para formar una capa de recubrimiento de sellado. La capa de recubrimiento de sellado formada se impregna con un componente catalítico; por ejemplo, una mezcla de una disolución acuosa de nitrato de plata y una disolución acuosa de nitrato de paladio. A continuación, la base de filtro así tratada se somete a evaporación hasta sequedad, por ejemplo, a 120°C, y después se cuece en aire a una temperatura de 700 a 1.000°C, preferentemente de 800 a 950°C durante [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o más, para asegurar así la aleación de Ag y Pd, con lo que se produce el filtro de partículas de la presente invención.

40 La cantidad total del catalizador depositado es preferentemente de 10 a 100 g/l en el caso de un DPF del tipo de flujo de pared y de 50 a 150 g/l en el caso de un DPF del tipo de malla metálica. Cuando la cantidad total del catalizador depositado es excesivamente pequeña, el rendimiento catalítico es insatisfactorio, mientras que si la cantidad es excesiva, la presión de retomo al gas de escape aumenta inevitablemente.

50 El perfil de distribución del tamaño de poros y su valor máximo en un cuerpo poroso de alúmina que sirve como material bruto, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio "Auto Pore IV 9520" (producto de Micromeritics) a una presión de 0,0035 a 255 MPa son prácticamente los mismos que los de un cuerpo poroso de alúmina (es decir, base de filtro) sobre el que se ha depositado un catalizador de combustión (es decir, un DPF).

## Ejemplos

5 La presente invención se describirá a continuación en detalle por medio de ejemplos y ejemplos comparativos.

### Ejemplos 1 a 7

10 Se uso cualquiera de los soportes porosos de alúmina  $\theta$  estabilizada con La, cuyos perfiles de distribución del tamaño de poros mostrados en la figura 1, según se determinaron por medio de un porosímetro de mercurio, presentaban los máximos mostrados en la tabla 1, con un contenido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  del 4% en masa y un área superficial específica de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cada uno de los soportes porosos de alúmina se impregnó con una disolución acuosa de nitrato de plata y una disolución acuosa de nitrato de paladio, como componentes catalíticos, en las cantidades y la relación adecuadas para la realización de una aleación con la composición mostrada en la tabla 1 y la cantidad de metal de la aleación depositada (partes en masa con respecto a 100 partes en masa del soporte). El soporte así tratado se sometió a evaporación hasta sequedad a  $120^\circ\text{C}$  y se codo a  $800^\circ\text{C}$  durante 20 horas, para alear así Ag y Pd, con lo que se obtuvo un polvo de un catalizador de combustión de partículas. A continuación, el polvo del catalizador de combustión de partículas con la aleación de Ag-Pd depositada (180 g), un sol de alúmina con una concentración de alúmina del 20% en masa (100 g) y agua pura (320 g) se mezclaron mediante un molino de bolas en condiciones húmedas y la lechada así formada se aplicó sobre un DPF de SiC con un diámetro de 143,8 mm y una longitud de 152,4 mm ( $300 \text{ celdas/pulgada}^2$  ( $46,5 \text{ celdas/cm}^2$ ); espesor de la pared: 12 mm). Después, el DPF se secó a  $120^\circ\text{C}$  durante 3 horas y se coció en aire a  $500^\circ\text{C}$  durante una hora para producir así un filtro de partículas que contenía el soporte (20 g (excluyendo la aleación)) depositado sobre la base de filtro (1 l).

### Ejemplo comparativo 1

30 Se añadieron  $\text{CeO}_2$  (15 partes en masa), sol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 partes en masa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y agua pura (280 partes en masa) a un  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (75 partes en masa) cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determino por medio de un porosímetro de mercurio, presentaba un máximo a 9 nm. La mezcla se trituro mediante un molino de bolas en condiciones húmedas para preparar así una lechada que contenía  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ . La lechada se aplicó sobre una base de filtro con las mismas propiedades que las de la base de filtro empleada en los ejemplos 1 a 7 y la base de filtro recubierta se secó a  $120^\circ\text{C}$ , a lo que siguió una cocción a  $500^\circ\text{C}$  durante una hora, para producir así una base de filtro con un soporte depositado. La cantidad del soporte depositado resultó ser de 20 g con respecto a 1 l de la base de filtro. La base de filtro con un soporte depositado se impregnó con una mezcla de una disolución acuosa de dinitrodiaminaplato y una disolución acuosa de nitrato de paladio en las cantidades adecuadas para depositar Pt (3,35 partes en masa) y Pd (1,65 partes en masa) sobre 100 partes en masa del soporte. La base de filtro se secó a  $120^\circ\text{C}$  y se coció a  $500^\circ\text{C}$  para producir así un filtro de partículas que contenía Pt (0,67 g) y Pd (0,33 g) depositados sobre la base de filtro (1 l). En el filtro de partículas no se formó ninguna aleación de Pt y Pd.

### Ejemplo comparativo 2

50 Se añadieron un sol de Zr (10 partes en masa como  $\text{ZrO}_2$ ), agua pura (280 partes en masa) y nitrato de plata (25 partes en masa como Ag reducida) a un óxido compuesto de Ce-Zr (relación de masas: Ce/Zr = 30/70) (90 partes en masa) y la mezcla se agitó para preparar así una lechada de catalizador de Ag. La lechada se aplico sobre una porción del 70% de una base

de filtro con las mismas propiedades que las de la base de filtro empleada en los ejemplos 1 a 7, en que la porción se extendía a partir de la entrada del gas de escape del filtro. La base de filtro así recubierta se secó a 120°C durante 3 horas.

- 5 Separadamente, se añadieron  $\text{CeO}_2$  (5 partes en masa), un sol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 partes en masa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y agua pura (280 partes en masa) a un  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (75 partes en masa), cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determinó por medio de un porosímetro de mercurio, presentaba un máximo a 9 nm. La mezcla se trituró mediante un molino de bolas en condiciones húmedas. A la mezcla se le añadieron en agitación una disolución acuosa de dinitrodiaminoplatino y una disolución acuosa de nitrato de paladio en cantidades específicas para preparar así una lechada de Pt-Pd. La lechada de Pt-Pd se aplicó sobre una porción del 30% de una base de filtro que se extendía a partir de la entrada del gas de escape del filtro. La base de filtro así recubierta se secó a 120°C durante 3 horas y se coció a 500°C durante una hora para producir así un filtro de partículas que contenía Ag (3,5 g), Pt (0,03 g) y Pd (0,27 g) depositados sobre la base de filtro (1 l). En el filtro de partículas, Ag y Pt-Pd estaban depositados en lugares diferentes y no se formó ninguna aleación de Ag y Pt.

#### Ejemplo comparativo 3

- 20 Se añadió un sol de Zr (10 partes en masa como  $\text{ZrO}_2$ ), agua pura (280 partes en masa) y nitrato de plata (25 partes en masa como Ag reducida) a un óxido compuesto de Zr-Ce (relación de masas: Zr/Ce = 70/30) (90 partes en masa) y la mezcla se agitó para preparar así una lechada de catalizador de Ag. La lechada se aplicó sobre una base de filtro con las mismas propiedades que las de la base de filtro empleada en los ejemplos 1 a 7. La base de filtro así recubierta se secó a 120°C durante 3 horas y se coció a 500°C durante una hora para producir así un filtro de partículas que contenía Ag (5 g) depositada sobre la base de filtro (1 l).

#### Ejemplo comparativo 4

- 30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que como soporte se usó un óxido compuesto de Zr-Ce (relación de masas: Zr/Ce = 70/30) para producir así un filtro de partículas que contenía una aleación de Ag (2,5 g) y Pd (2,5 g) depositada sobre la base de filtro (1 l).

#### Ejemplo comparativo 5

- 40 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que se usó un  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determinó por medio de un porosímetro de mercurio, presentaba un máximo a 9 nm, como soporte poroso de alúmina, para producir así un filtro de partículas que contenía una aleación de Ag (2,5 g) y Pd (2,5 g) depositada sobre la base de filtro (1 l).

#### <Procedimiento para la medición de la tasa de combustión de la MP>

- 45 Cada uno de los filtros de partículas producidos en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 5 se calentó a 900°C durante 75 horas mediante un horno eléctrico (es decir, un tratamiento prolongado a alta temperatura). A continuación, se midió la tasa de combustión de la MP (g/min) en presencia del filtro de partículas mediante el procedimiento siguiente. La tabla 1 muestra los resultados.

50

5 Se instaló un catalizador de oxidación de panal de cordierita con un diámetro de 143,8 mm y una longitud de 76,2 mm (Pt: 2,4 g/l, Pd: 0,6 g/l) en el lado anterior del tubo de escape de un motor diesel de 2,4 l. En el lado posterior del tubo de escape se instalaron cada uno de los filtros de partículas (catalizadores de DPF) producidos en, los ejemplos 1 a 7 y en los ejemplos comparativos 1 a 5, que habían sido sometidos al tratamiento prolongado a alta temperatura.

<Recogida de MP>

10 El motor se operó a una velocidad de 1.100 rpm y una carga de 140 Nm durante una hora, con lo que se recogieron 4 g de MP contenida en el gas de escape en el filtro de partículas (1 l).

<Prueba de tasa de combustión de la MP>

15 Se pulverizó gasóleo (JIS n.º 2) a una velocidad de 0,97 l/h en el lado anterior del tubo de escape donde estaba colocado el catalizador de oxidación y se produjo la combustión de un componente del gasóleo en presencia del catalizador de oxidación, en lo que la temperatura del gas de escape en la entrada del filtro de partículas se mantuvo a 600°C durante 10 minutos. En estas condiciones, se pudo producir la combustión de la MP recogida en el filtro de partículas. La tasa de combustión (g/min) se calculó a partir de la alteración del peso del filtro de partículas antes y después de la combustión de la MP.

<Determinación del escape de HC y de CO>

25 En la prueba anterior de la tasa de combustión de la MP, se midió la concentración de CO y la concentración de HC en la salida del filtro de partículas. En la combustión durante 10 minutos, se determinaron la concentración media de CO y la concentración media de HC en el último minuto, lo que proporcionó las cantidades de escape de CO y de HC. [Tabla 1]

Tabla 1

	Ejemplos comparativos							Ejemplos						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7		
Maximo $\leq 100$ nm (nm) en la distribución del tamaño de poros del soporte de alúmina (soporte no de alúmina)	9	9 (+ óxido compuesto de Zr-Ce)	(óxido compuesto de Zr-Ce)	(óxido compuesto de Zr-Ce)	9	11	19	31	41	41	41	55		
Cantidad de metal depositada (partes en masa por 100 partes en masa del soporte)	Pt 3,35 Pd 1,65	Ag 25 Pt 0,15 Pd 1,35	Ag 25	Ag 12,5 Pd 12,5	Ag 12,5 Pd 12,5	Ag 12,5 Pd 12,5	Ag 12,5 Pd 37,5	Ag 12,5 Pd 4,15	Ag 12,5 Pd 12,5	Ag 5,0 Pd 5,0	Ag 2,5 Pd 2,5	Ag 15,0 Pd 5,0		
Composición de la aleación (% en masa)	-	-	-	Ag 50 Pd 50	Ag 50 Pd 50	Ag 50 Pd 50	Ag 25 Pd 75	Ag 75 Pd 25	Ag 50 Pd 50	Ag 50 Pd 50	Ag 50 Pd 50	Ag 75 Pd 25		
Tasa de combustión de la MP (g/min)	0,52	0,37	0,39	0,60	0,71	0,70	0,68	0,71	0,70	0,70	0,68	0,70		
Escape de HC (ppm)	20	360	1.020	230	240	28	15	25	16	18	19	17		
Escape de CO (ppm)	15	210	1.000	300	380	19	6	38	10	11	15	11		

5 Como es evidente a partir de la tabla 1, el catalizador de combustión de partículas producido en los ejemplos 1 a 7 de la presente invención mostró una excelente tasa de combustión de la MP y pequeñas cantidades de escape de HC y de CO. El catalizador de combustión de partículas del ejemplo comparativo 1 mostró pequeñas cantidades de escape de HC y de CO pero la tasa de combustión de la MP no fue satisfactoria. Los catalizadores de combustión de partículas de los ejemplos comparativos 2 y 3 mostraron una tasa de combustión de la MP deficiente y grandes cantidades de escape de HC y de CO. En particular, las cantidades de escape de HC y de CO fueron considerablemente elevadas, los catalizadores de combustión de partículas de 10 los ejemplos comparativos 4 y 5 mostraron grandes cantidades de escape de HC y de CO.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un catalizador de combustión de partículas para la eliminación por oxidación de la materia particulada emitida por un motor diesel de combustión interna, **caracterizado** porque el catalizador de combustión de partículas comprende un soporte poroso de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm y, como componente catalítico, una aleación que contiene Ag en una cantidad del 75 al 25% en masa y Pd en una cantidad del 25 al 75% en masa, en que la aleación está depositada sobre la superficie del soporte poroso de alúmina y/o en las paredes interiores de los poros del soporte poroso de alúmina.
- 10
- 15 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en que el perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 11 a 55 nm.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en que el soporte poroso de alúmina es un soporte poroso de alúmina estabilizada con La.
- 20 4. Un procedimiento para la producción de un catalizador de combustión de partículas según se menciona en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el procedimiento comprende la impregnación de un soporte poroso de alúmina, cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm, con una disolución acuosa que contiene iones de Ag y una disolución acuosa que contiene iones de Pd; la evaporación hasta sequedad: y la cocción del soporte en aire a una temperatura de 700 a 1.000°C durante [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o mas.
- 25
- 30 5. Uso de un filtro de partículas, **caracterizado** porque el filtro de partículas comprende una base de filtro formada por un material cerámico o metálico y un catalizador de combustión de partículas según se menciona en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 depositado sobre la base de filtro.
- 35 6. Un procedimiento para la producción de un filtro de partículas según se menciona en la reivindicación 5, **caracterizado** porque el procedimiento comprende la impregnación de un soporte poroso de alúmina, cuyo perfil de distribución del tamaño de poros, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, presenta un máximo en el intervalo de 10 a 100 nm, con una disolución acuosa que contiene iones de Ag y una disolución acuosa que contiene iones de Pd, como componentes catalíticos: la evaporación hasta sequedad: la aleación de Ag y Pd mediante la cocción del soporte en aire a una temperatura de 700 a 1.000°C durante [50 - 0,047 x temperatura (°C)] horas o mas, para formar así un catalizador de combustión de partículas; la formación de una lechada que contiene el catalizador de combustión de partículas: el recubrimiento de una base de filtro formada por un material cerámico o metálico con la lechada; y el secado y la cocción de la base de filtro.
- 40

FIG. 1

