

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 231**

51 Int. Cl.:

B01J 35/04	(2006.01)	C04B 35/478	(2006.01)
B01D 53/94	(2006.01)	B01J 21/06	(2006.01)
B01J 23/02	(2006.01)	B01J 35/00	(2006.01)
B01J 23/04	(2006.01)	B01J 37/00	(2006.01)
B01J 37/04	(2006.01)	B01J 21/14	(2006.01)
B01J 37/08	(2006.01)	B01J 21/16	(2006.01)
F01N 3/021	(2006.01)	C01G 23/00	(2006.01)
F01N 3/023	(2006.01)	C04B 35/626	(2006.01)
F01N 3/035	(2006.01)		
F01N 3/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2011 PCT/JP2011/071588**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012 WO12046577**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2011 E 11830510 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2626132**

54 Título: **Filtro de purificación de gas de escape, y método para producirlo**

30 Prioridad:

04.10.2010 JP 2010224532

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

07.12.2016

73 Titular/es:

**OTSUKA CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
2-27, Otedori 3-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 540-0021, JP**

72 Inventor/es:

**MORI, HIROYOSHI;
MISHIMA, TAKAHIRO;
FUKUDA, MASAACKI y
FUKUOKA, SACHIO**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 593 231 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

Filtro de purificación de gas de escape, y método para producirlo.

5 Campo técnico

Esta invención se refiere a un filtro de purificación de gas de escape que usa titanato de aluminio y un método para producirlo.

Técnica antecedente

10 Los filtros de partículas diesel (DPF) y similares se usan convencionalmente para la eliminación de material particulado (PM) contenido en gases de escape descargados a partir de motores de combustión interna, particularmente motores diesel. La temperatura de combustión del PM es de hasta 550°C a 650°C, de modo que se requiere temperatura elevada para quemar el PM. Por lo tanto, como material poroso usado en un DPF y similares, se desea un material que tenga baja expansividad térmica y resistencia a choque térmico superior para evitar la aparición de fatiga debida a choque térmico dentro del intervalo de temperatura operativo. El titanato de aluminio cumple estas demandas de rendimiento y tiene un punto de fusión elevado. Por esta razón, se han depositado expectativas sobre el titanato de aluminio como un material poroso usado tal como para un DPF y se ha desarrollado de diversas maneras.

20 Mientras tanto, dado que la combustión de PM requiere temperatura elevada, se está prestando atención a un método en el que un catalizador está soportado sobre un DPF para quemar de forma constante PM a baja temperatura. El soporte del catalizador se realiza, después de la producción del DPF, impregnando el DPF con una solución que contiene partículas de catalizador o aplicando la solución al DPF, de modo que se forme una capa de catalizador sobre las superficies de pared del DPF y en los poros de las paredes del DPF. Sin embargo, surge un problema, ya que algunos de los poros son obstruidos por la capa de catalizador de modo que poros que han estado previamente interconectados son aislados entre sí para reducir el número de canales de flujo de gas de escape, dando como resultado una eficiencia de combustión de PM reducida.

25 La Bibliografía de patente 1 propone que, con el fin de proporcionar un cuerpo de titanato de aluminio sinterizado que no solamente tiene características de elevada resistencia sin alterar el elevado punto de fusión y baja expansividad térmica poseídas por el titanato de aluminio sino también menos degradación de resistencia mecánica debido al historial térmico repetido, se sinterice una sustancia formada añadiendo óxido de magnesio y óxido de silicio al titanato de aluminio.

30 La Bibliografía de patente 2 desvela la producción de un filtro de gas de escape usando titanato de aluminio columnar y propone producir el filtro de gas de escape en el que, cuando las partículas de titanato de aluminio columnares tienen un coeficiente de expansión térmica negativo en la dirección longitudinal, tienen un coeficiente de expansión térmica positivo en la dirección perpendicular a la dirección longitudinal o en el que, cuando las partículas columnares tienen un coeficiente de expansión térmica positivo en la dirección longitudinal, éstas tienen un coeficiente de expansión térmica negativo en la dirección perpendicular a la dirección longitudinal. Sin embargo, la bibliografía no desvela un método específico para fabricar titanato de aluminio columnar. Además, la bibliografía tampoco desvela características de forma específicas del titanato de aluminio columnar, tales como la relación de aspecto de la forma columnar.

35 40 Para resolver el problema de eficacia de combustión de PM reducida debida a la formación de una capa de catalizador sobre las superficies de pared del DPF y en los poros de las paredes del DPF, la Bibliografía de patente 3 propone un método en el que un agente formador de poros esférico, un agente formador de poros columnar, y un aglutinante inorgánico se añaden en cantidades predeterminadas respectivas a un catalizador y se mezclan para formar una suspensión y un soporte se sumerge en la suspensión. Sin embargo, surge un problema ya que el catalizador puede entrar en microgrietas en el DPF para incrementar el coeficiente de expansión térmica. También surge un problema de mala eficiencia de producción del DPF que soporta el catalizador.

45 La Bibliografía de patente 4 desvela un cuerpo sinterizado hecho de titanato de aluminio columnar que tiene una relación de aspecto media de 1,5 o más.

Lista de citas

50 Bibliografía de patentes

Bibliografía de patente 1: JP-A-H01-249657

Bibliografía de patente 2: JP-A-H09-29023

Bibliografía de patente 3: JP-A-2009-663

Bibliografía de patente 4: JP-A-2010-116290

Resumen de la invención

Problema técnico

5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un filtro de purificación de gas de escape sobre el que está soportado un catalizador de una manera sencilla, sin impregnación con una solución que contiene partículas de catalizador o aplicación de la solución después de la producción del filtro de purificación de gas de escape, y que tiene una elevada eficiencia de combustión de PM, un bajo coeficiente de expansión térmica, y resistencia térmica superior y proporcionar un método para producirlo.

10 Solución al problema

Los inventores llevaron a cabo estudios exhaustivos para resolver los problemas anteriores, de este modo descubrieron que, sinterizando una pieza prensada hecha de una mezcla de partículas de titanato de aluminio columnares y un material catalizador, se proporciona un filtro de purificación de gas de escape en el que el catalizador está soportado sobre la superficie del titanato de aluminio y que tiene una elevada eficiencia de combustión de PM, un bajo coeficiente de expansión térmica, y resistencia térmica superior, y completaron la presente invención. Más específicamente, la presente invención proporciona lo siguiente.

Un filtro de purificación de gas de escape de la presente invención es un filtro de purificación de gas de escape de acuerdo con la reivindicación 1.

20 Un método para producir el filtro de purificación de gas de escape de la presente invención es un método que puede producir el filtro de purificación de gas de escape de la presente invención e incluye las etapas de: producir partículas de titanato de aluminio columnares que tienen una relación de aspecto media (= longitud del eje mayor media en número/longitud del eje menor media en número) de 1,3 o más; extrudir una mezcla que contiene las partículas de titanato de aluminio columnares y el material catalizador para producir una pieza prensada de filtro; y tratar térmicamente la pieza prensada de filtro para sinterizar las partículas de titanato de aluminio columnares y tratar térmicamente de forma concurrente el material catalizador para formar un catalizador, dando como resultado la producción de un filtro de purificación de gas de escape en el que el catalizador está soportado sobre la superficie del titanato de aluminio.

25 La relación de aspecto media de las partículas de titanato de aluminio columnares usadas en la presente invención es más preferentemente 1,5 o más y el límite superior de la relación de aspecto media es, en general, pero no está limitada necesariamente a, 5 o menos.

En la presente invención, la longitud del eje menor media en número de las partículas de titanato de aluminio columnares es preferentemente 10 μm o menos. La longitud del eje menor media en número de las mismas está, más preferentemente, en el intervalo de 5 a 10 μm. Por otro lado, la longitud del eje mayor media en número de las mismas está, preferentemente, en el intervalo de 7 a 17 μm.

30 La longitud del eje mayor media en número y la longitud del eje menor media en número de partículas de titanato de aluminio columnares pueden medirse mediante un analizador de imágenes de partículas del flujo, por ejemplo.

En la presente invención, el catalizador que estará soportado sobre la superficie del titanato de aluminio preferentemente contiene un óxido compuesto que contiene: al menos un metal de metales alcalinos y metales alcalinotérreos; y al menos uno de Al, Si, Ti y Zr. Los ejemplos del catalizador incluyen, por ejemplo, los mostrados en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

Que contienen Al	Que contienen Ti	Que contienen Al-Si	Que contienen Al-Ti	Que contienen Zr
MgAl ₂ O ₄	Mg ₂ TiO ₄	KAlSiO ₄	K _{1.5} Al _{1.5} Ti _{6.5} O ₁₆	SrZrO ₃
Sr ₃ Al ₂ O ₆	Sr ₂ TiO ₄	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	SrAl ₆ Ti ₃ O ₁₉	CaZrO ₃
SrAl ₂ O ₄	Sr ₃ Ti ₂ O ₇	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Na ₂ Al ₂ Ti ₆ O ₁₆	BaZrO ₃
CaAl ₂ O ₄	SrTiO ₃	LiAlSiO ₄	CsAlTiO ₄	Na ₂ ZrO ₃
	Ba ₂ TiO ₄	CsAlSiO ₄		

Li ₂ TiO ₃	NaAlSiO ₄
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	SrAl ₂ Si ₂ O ₈
	NaAlSi ₂ O ₆
	KAlSi ₂ O ₆
	K ₂ Al ₂ SiO ₆
	Na _n K _{1-n} AlSiO ₄

5 En la presente invención, el catalizador puede formarse depositando el material catalizador sobre las superficies de las partículas de titanato de aluminio columnares y tratando térmicamente el material catalizador mediante el tratamiento térmico durante la sinterización de las partículas de titanato de aluminio columnares. Por lo tanto, el cartucho puede sintetizarse de forma concurrente con la sinterización de una pieza prensada para el filtro de purificación de gas de escape de la presente invención, de modo que el catalizador puede estar soportado sobre el filtro de purificación de gas de escape de una manera sencilla.

10 Por lo tanto, el catalizador en la presente invención debe ser, preferentemente, uno que pueda sintetizarse mediante el tratamiento térmico del material catalizador a una temperatura más baja que la temperatura del tratamiento térmico durante la sinterización de las partículas de titanato de aluminio columnares. La temperatura de sinterización para partículas de titanato de aluminio columnares está, generalmente, en el intervalo de 1300°C a 1600°C. Por esta razón, generalmente, se prefiere seleccionar un catalizador y un material catalizador que puedan sintetizarse a una temperatura en el intervalo de 1300°C a 1600°C e inferior que durante el tratamiento térmico para la sinterización.

15 El filtro de purificación de gas de escape de la presente invención preferentemente tiene una porosidad del 40% al 60%. Si la porosidad es menor del 40%, es probable que partículas de PM secundarias obstruyan los poros para incrementar la pérdida de presión, lo que es desfavorable. Además, la obstrucción de los poros deteriora el contacto entre el PM y el catalizador, lo que es desfavorable también en vista de la combustión del PM. La porosidad es más preferentemente del 45% al 55%.

20 En la presente invención, el coeficiente de expansión térmica de la pieza prensada de filtro en una dirección de la extrusión entre 30°C y 800°C es preferentemente $1,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ o menos y la relación de orientación de los cristales según el eje c de la pieza prensada de filtro en la dirección de la extrusión es preferentemente 0,7 o más. Dado que el coeficiente de expansión térmica es $1,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ o menos, el filtro puede tener una propiedad de resistencia a choque térmico superior. El coeficiente de expansión térmica es, más preferentemente, $0,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ o menos y el límite inferior del coeficiente de expansión térmica es generalmente, aunque sin limitarse necesariamente a, $-2,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ o más.

Dado que la relación de orientación de los cristales según el eje c en la dirección de la extrusión es 0,7 o más, el coeficiente de expansión térmica en la dirección de extrusión puede ser pequeño.

La relación de orientación de los cristales según el eje c de la pieza prensada de filtro de la presente invención en la dirección de la extrusión puede determinarse a partir de la siguiente fórmula.

30 La relación de orientación de los cristales según el eje c de la pieza prensada de filtro en la dirección de extrusión = $A/(A+B)$

A: el grado de orientación según el eje c de la pieza prensada de filtro en la dirección de extrusión, $I_{002}/(I_{002}+I_{230})$

B: el grado de orientación según el eje c de la pieza prensada de filtro en la dirección vertical, $I_{002}/(I_{002}+I_{230})$

35 I_{002} e I_{230} representan la intensidad máxima (I_{002}) del plano (002) y la intensidad máxima (I_{230}) del plano (230), respectivamente, en las que la superficie de extrusión de la pieza prensada de filtro se somete a difracción de rayos X respetando el grado de orientación según el eje c en la dirección de la extrusión o la superficie vertical de la pieza prensada de filtro se somete a difracción de rayos X respetando el grado de orientación según el eje c en la dirección vertical.

40 En las partículas de titanato de aluminio columnares en la presente invención, el eje c se extiende a lo largo de la dirección longitudinal de la estructura columnar. Por lo tanto, cuando la pieza prensada de filtro se forma mediante extrusión, los ejes c de los cristales se alinean en la dirección de extrusión. Por lo tanto, el coeficiente de expansión térmica en la dirección de extrusión puede ser pequeño.

Un ejemplo de un método para producir las partículas de titanato de aluminio columnares en la presente invención es un método que incluye las etapas de: mezclar un material fuente que contiene una fuente de titanio, una fuente

de aluminio y una fuente de magnesio mientras se muele de forma mecanoquímica el material fuente; y hornear la mezcla molida.

5 Usando una mezcla molida obtenida mezclando un material fuente que contiene una fuente de titanio, una fuente de aluminio y una fuente de magnesio mientras se muele de forma mecanoquímica y horneando la mezcla molida, pueden producirse partículas de titanato de aluminio columnares que tienen una relación de aspecto media de 1,3 o más.

La temperatura para hornear la mezcla molida está preferentemente en el intervalo de temperatura de 1300°C a 1600°C. Horneando la mezcla molida en este intervalo de temperatura, las partículas de titanato de aluminio columnares en la presente invención pueden producirse de forma más eficiente.

10 No se establece ninguna limitación particular al tiempo de horneado, pero el horneado se realiza preferentemente durante de 0,5 a 20 horas.

15 Un ejemplo de la molienda mecanoquímica es un método de moler el material fuente mientras se le proporciona un impacto físico. Un ejemplo específico del mismo es moler usando un molino de vibración. Puede considerarse que realizando un proceso de molienda usando un molino de vibración, un trastorno de disposición atómica y una reducción de la distancia interatómica se producen de forma concurrente por la tensión de cizalla debido a la trituración friccional de la mezcla en polvo, y esto causa la transferencia de átomos en puntos de contacto entre diferentes tipos de partículas, dando como resultado la formación de una fase metaestable. Por lo tanto, se obtiene una mezcla molida de elevada actividad de reacción. Horneando la mezcla molida de elevada actividad de reacción, pueden producirse las partículas de titanato de aluminio columnares en la presente invención.

20 La molienda mecanoquímica se realiza en un proceso en seco sin usar agua ni disolvente.

No se establece ninguna limitación particular al tiempo de mezcla implicado en la molienda mecanoquímica, pero éste está, en general, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 6 horas.

25 El material fuente para las partículas de titanato de aluminio columnares usadas en la presente invención preferentemente contiene una fuente de titanio, una fuente de aluminio y una fuente de magnesio. Los ejemplos de la fuente de titanio que puede usarse incluyen compuestos que contienen óxido de titanio, y ejemplos específicos de los mismos incluyen óxido de titanio 25, menas de rutilo, torta húmeda de hidróxido de titanio, y titania acuosa.

Los ejemplos de la fuente de aluminio que pueden usarse incluyen compuestos que pueden producir óxido de aluminio mediante aplicación de calor, y ejemplos específicos de los mismos incluyen óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfato de aluminio. De estos, el óxido de aluminio se usa de forma particularmente preferente.

30 La relación de mezcla de la fuente de titanio y la fuente de aluminio es básicamente Ti:Al=1:2 (en relación molar). Sin embargo, un cambio de más o menos aproximadamente el 10% de contenido de cada fuente no presentará ningún problema.

35 Los ejemplos de la fuente de magnesio que puede usarse incluyen compuestos que pueden producir óxido de magnesio mediante aplicación de calor, y ejemplos específicos de los mismos incluyen hidróxido de magnesio, óxido de magnesio y carbonato de magnesio. De estos, el hidróxido de magnesio y el óxido de magnesio se usan de forma particularmente preferente.

40 La fuente de magnesio está contenida preferentemente en el material fuente para dar un contenido del 0,5% al 2,0% en peso con respecto a la cantidad total de la fuente de titanio y la fuente de aluminio en términos de sus óxidos respectivos. Si el contenido de magnesio está por debajo del 0,5% en peso, puede no ser posible obtener un cuerpo sinterizado que tiene un bajo coeficiente de expansión térmica y una resistencia mecánica elevada. Por otro lado, si el contenido de magnesio está por encima del 2,0% en peso, puede no ser posible obtener partículas de titanato de aluminio columnares que tienen una relación de aspecto media de 1,3 o más.

Además, en el método para producir las partículas de titanato de aluminio en la presente invención, una fuente de silicio puede estar contenida adicionalmente en el material fuente.

45 Conteniendo una fuente de silicio en el material fuente, la descomposición de titanato de aluminio puede reducirse, con lo que pueden producirse partículas de titanato de aluminio columnares superiores en estabilidad a alta temperatura.

50 Los ejemplos de la fuente de silicio incluyen óxido de silicio y silicio. De estos, se usa óxido de silicio de forma particularmente preferente. El contenido de la fuente de silicio en el material fuente está preferentemente en el intervalo del 0,5% al 10% en peso con respecto a la cantidad total de la fuente de titanio y la fuente de aluminio en términos de sus óxidos respectivos. Si el contenido de la fuente de silicio está dentro del intervalo anterior, pueden producirse partículas de titanato de aluminio columnares de forma más estable.

La mezcla que contiene las partículas de titanato de aluminio columnares y el material catalizador puede prepararse,

- 5 por ejemplo, con la adición de un agente formador de poros, un aglutinante, un dispersante y agua. El filtro de purificación de gas de escape puede producirse formando la mezcla en una pieza prensada que proporciona una estructura en panel, por ejemplo, usando una extrusora, sellando una de las dos aberturas terminales de cada celda de la estructura en panel de modo que las aberturas terminales de la celda en cada extremo de la estructura en panel den un patrón cuadrulado, secando la pieza prensada y a continuación horneando la pieza prensada obtenida. La temperatura de horneado es, por ejemplo, de 1300°C a 1600°C. El tiempo de horneado es, por ejemplo, de una a cinco horas.
- 10 Los ejemplos del material catalizador incluyen mezclas que contienen: al menos un compuesto de sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos; y al menos una de una fuente de aluminio, una fuente de silicio, una fuente de titanio y una fuente de zirconio.
- Los ejemplos del metal alcalino incluyen litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio. Los ejemplos del metal alcalinotérreo incluyen magnesio, calcio, estroncio, bario y radio.
- 15 Las sales de metales alcalinos incluyen carbonatos de metales alcalinos; hidrogenocarbonatos de metales alcalinos; hidróxidos de metales alcalinos; sales de ácidos orgánicos de metales alcalinos, tales como acetatos de metales alcalinos; sulfatos de metales alcalinos; y nitratos de metales alcalinos, pero las sales de metales alcalinos preferidas son carbonatos de metales alcalinos.
- 20 Las sales de metales alcalinotérreos incluyen carbonatos de metales alcalinotérreos; hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos; hidróxidos de metales alcalinotérreos; sales de ácidos orgánicos de metales alcalinotérreos, tales como acetatos de metales alcalinotérreos; sulfatos de metales alcalinotérreos; y nitratos de metales alcalinotérreos, pero las sales de metales alcalinotérreos preferidas son carbonatos de metales alcalinotérreos.
- Los ejemplos de la fuente de aluminio que pueden usarse incluyen compuestos que pueden producir óxido de aluminio mediante aplicación de calor, y ejemplos específicos de los mismos incluyen óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfato de aluminio. De estos, se usa hidróxido de aluminio de forma particularmente preferente.
- 25 Los ejemplos de la fuente de silicio incluyen óxido de silicio y silicio. De estos, se usa óxido de silicio de forma particularmente preferente.
- Los ejemplos de la fuente de titanio que pueden usarse incluyen compuestos que contienen óxido de titanio, y ejemplos específicos de los mismos incluyen óxido de titanio, menas de rutilo, torta húmeda de hidróxido de titanio, y titania acuosa. Los ejemplos de la fuente de zirconio incluyen óxido de zirconio, carbonato de zirconio hidratado, y sulfato de zirconio hidratado, pero el preferido es óxido de zirconio.
- 30 El material catalizador se combina preferentemente en 100 partes en peso de partículas de titanato de aluminio columnares para producir de 5 a 100 partes en peso de catalizador. Más preferentemente, el material catalizador se combina en ellas para producir de 5 a 50 partes en peso de catalizador. Si la cantidad de catalizador es mayor de 100 partes en peso, los poros pueden ser obstruidos para reducir la eficiencia de combustión de PM. Si la cantidad de catalizador es menor de 5 partes en peso, puede no ser posible obtener los efectos debidos al uso del catalizador.
- 35 Los ejemplos del agente formador de poros incluyen grafito, polvo de madera y polietileno. Los ejemplos del aglutinante incluyen metilcelulosa, etilcelulosa y alcohol polivinílico. Los ejemplos del dispersante incluyen jabón de ácido graso y etilenglicol. Las cantidades de agente formador de poros, aglutinante, dispersante y agua pueden estar controladas apropiadamente.
- 40 **Efectos ventajosos de la invención**
- En la presente invención, mediante el uso de partículas de titanato de aluminio columnares, el coeficiente de expansión térmica del filtro de purificación de gas de escape puede reducirse adicionalmente y la resistencia del filtro de purificación de gas de escape puede incrementarse. Además, un gran número de poros interconectados pueden formarse en las superficies de pared y las paredes del filtro de gas de escape, dando como resultado una eficiencia de combustión de PM incrementada.
- 45 Sinterizando una pieza prensada de filtro de purificación de gas de escape hecha de partículas de titanato de aluminio columnares y un material catalizador, un catalizador puede estar soportado sobre la superficie del titanato de aluminio.
- 50 El catalizador soportado sobre la superficie del titanato de aluminio basado en la presente invención se une fuertemente al titanato de aluminio y, por lo tanto, puede reducir la aparición de desprendimiento del catalizador. Además, dado que puede evitarse obstruir los poros en el filtro de purificación de gas de escape hecho de partículas de titanato de aluminio columnares, esto da como resultado una eficiencia de combustión de PM incrementada. Además, dado que el catalizador se sintetiza de forma concurrente con la sinterización de la pieza prensada, el catalizador puede estar soportado sin entrar en microgrietas en el cuerpo sinterizado, de modo que el filtro de purificación de gas de escape pueda mantener un bajo coeficiente de expansión térmica.
- 55

Dado que en el filtro de purificación de gas de escape de la presente invención tanto el catalizador como el titanato de aluminio como soporte tienen resistencia térmica superior, el filtro de purificación de gas de escape puede impedir que el catalizador se deteriore debido a altas temperaturas durante combustión anormal. Además, dado que el filtro de purificación de gas de escape puede quemar PM a partir de cuándo éste aún está a baja temperatura, puede incrementar el ahorro de combustible.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La figura 1 es una fotografía de SEM que muestra partículas de titanato de aluminio columnares obtenidas en el ejemplo de producción 1 de acuerdo con la presente invención.

[Figura 2] La figura 2 es una fotografía de SEM que muestra partículas de titanato de aluminio granulares obtenidas en el ejemplo de producción 3 como comparación.

[Figura 3] La figura 3 es una fotografía de SEM que muestra un cuerpo en panal sinterizado obtenido en el ejemplo 3 de acuerdo con la presente invención.

[Figura 4] la figura 4 es una fotografía de SEM que muestra un cuerpo en panal sinterizado obtenido en el ejemplo comparativo 2.

[Figura 5] la figura 5 es una vista en perspectiva que muestra un cuerpo en panal sinterizado.

[Figura 6] La figura 6 es una vista en perspectiva que muestra una muestra para medir la porosidad del cuerpo en panal sinterizado.

[Figura 7] la figura 7 es una vista esquemática que ilustra un método para medir la resistencia a la flexión del cuerpo en panal sinterizado.

[Figura 8] La figura 8 es una vista en perspectiva que muestra una muestra de medición para el coeficiente de expansión térmica del cuerpo en panal sinterizado.

[Figura 9] La figura 9 es una vista en perspectiva que ilustra la producción de una muestra de medición para medir la difracción de rayos X de una superficie de extrusión del cuerpo en panal sinterizado.

[Figura 10] La figura 10 es una vista en perspectiva que muestra la muestra de medición para medir la difracción de rayos X de la superficie de extrusión del cuerpo en panal sinterizado.

[Figura 11] La figura 11 es una vista en perspectiva que ilustra la producción de una muestra de medición para medir la difracción de rayos X de una superficie vertical del cuerpo en panal sinterizado.

[Figura 12] La figura 12 es una vista en perspectiva que muestra la muestra de medición para medir la difracción de rayos X de la superficie vertical del cuerpo en panal sinterizado.

[Figura 13] La figura 13 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X de las partículas de titanato de aluminio columnares obtenidas mediante el ejemplo de producción 1 de acuerdo con la presente invención.

[Figura 14] La figura 14 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X de un cuerpo en panal sinterizado obtenido en el ejemplo 1 de acuerdo con la presente invención.

[Figura 15] La figura 15 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X de un cuerpo en panal sinterizado obtenido en el ejemplo 2 de acuerdo con la presente invención.

[Figura 16] La figura 16 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X del cuerpo en panal sinterizado obtenido en el ejemplo 3 de acuerdo con la presente invención.

[Figura 17] La figura 17 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X de un cuerpo en panal sinterizado obtenido en el ejemplo 4 de acuerdo con la presente invención.

[Figura 18] La figura 18 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X de un cuerpo en panal sinterizado obtenido en el ejemplo 5 de acuerdo con la presente invención.

Descripción de realizaciones

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con referencia a ejemplos específicos, pero no está limitada por los siguientes ejemplos.

[Método de producción de partículas de titanato de aluminio columnares]

(Ejemplo de producción 1)

Una cantidad de 360,0 g de óxido de titanio, 411,1 g de óxido de aluminio, 9,7 g de hidróxido de magnesio, y 19,0 g de óxido de silicio se mezclaron durante 2,0 horas mientras se molían mediante un molino de vibración.

5 Una cantidad de 500 g del polvo de la mezcla molida obtenida de la manera anterior se introdujo en un crisol y a continuación se horneó a 1500°C durante cuatro horas en un horno eléctrico. Cuando el producto resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que era Al_2TiO_5 .

Además, el producto obtenido se observó en términos de forma con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se midió, mediante análisis de imágenes del flujo de partículas, en términos de relación de aspecto (= longitud del eje mayor media en número/longitud del eje menor media en número). La tabla 2 muestra la composición, forma, longitud del eje mayor media en número, longitud del eje menor media en número y relación de aspecto.

10 La figura 1 es una fotografía de SEM que muestra partículas de titanato de aluminio columnares obtenidas en este ejemplo de producción.

La figura 13 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X de las partículas de titanato de aluminio columnares obtenidas en este ejemplo de producción.

(Ejemplo de producción 2)

15 Una cantidad de 354,7 g de óxido de titanio, 405,0 g de óxido de aluminio, 21,3 g de hidróxido de magnesio, y 19,0 g de óxido de silicio se mezclaron durante 2,0 horas mientras se molían mediante un molino de vibración.

Una cantidad de 500 g del polvo de la mezcla molida obtenido de la manera anterior se introdujo en un crisol y a continuación se horneó a 1500°C durante cuatro horas en un horno eléctrico. Cuando el producto resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que era Al_2TiO_5 .

20 Además, el producto obtenido se observó en términos de forma con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se midió, mediante análisis de imágenes del flujo de partículas, en términos de relación de aspecto (= longitud del eje mayor media en número/longitud del eje menor media en número). La tabla 2 muestra la composición, forma, longitud del eje mayor media en número, longitud del eje menor media en número y relación de aspecto.

[Método de producción de partículas de titanato de aluminio granulares]

25 (Ejemplo de producción 3)

Una cantidad de 340,1 g de óxido de titanio, 388,3 g de óxido de aluminio, 52,6 g de hidróxido de magnesio y 19,0 g de óxido de silicio se mezclaron durante 2,0 horas mientras se molían mediante un molino de vibración.

30 Una cantidad de 500 g del polvo de la mezcla molida obtenido de la manera anterior se introdujo en un crisol y a continuación se horneó a 1500°C durante cuatro horas en un horno eléctrico. Cuando el producto resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que era Al_2TiO_5 .

Además, el producto obtenido se observó en términos de forma con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se midió, mediante análisis de imágenes del flujo de partículas, en términos de relación de aspecto (= longitud del eje mayor media en número/longitud del eje menor media en número). La tabla 2 muestra la composición, forma, longitud del eje mayor media en número, longitud del eje menor media en número y relación de aspecto.

35 La figura 2 es una fotografía de SEM que muestra partículas de titanato de aluminio granulares obtenidas en este ejemplo de producción.

La tabla 2 muestra las respectivas composiciones, formas, longitudes del eje mayor (longitudes del eje mayor medias en número), longitudes del eje menor (longitudes del eje menor medias en número), y relaciones de aspecto de los productos de titanato de aluminio obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 3.

40 [Tabla 2]

	Composición	Forma	Longitud del eje mayor (μm)	Longitud del eje menor (μm)	Relación de aspecto
Ej. producción 1 de	Al_2TiO_5	columnar	15,8	8,9	1,8
Ej. producción 2 de	Al_2TiO_5	columnar	11,7	8,7	1,3
Ej. producción 3 de	Al_2TiO_5	granular	12,2	11,6	1,1

5 Tal como se muestra en la tabla 2, los productos de titanato de aluminio obtenidos en los ejemplos de producción 1 y 2 son partículas de titanato de aluminio columnares que tienen una relación de aspecto de 1,3 o más. Por otro lado, un producto de titanato de aluminio obtenido en el ejemplo de producción 3 es partículas de titanato de aluminio granulares que tienen una relación de aspecto de por debajo de 1,3.

[Producción del cuerpo en panal sinterizado]

Usando los productos de titanato de aluminio obtenidos en los ejemplos de producción 1 a 3, se produjeron cuerpos en panal sinterizados de las siguientes maneras.

(Ejemplo 1)

10 Se combinaron en 80 partes en peso de las partículas de titanato de aluminio columnares obtenidas en el ejemplo de producción 1, un material catalizador (que contenía 3,3 partes en peso de carbonato sódico, 4,85 partes en peso de hidróxido de aluminio y 14,9 partes en peso de óxido de titanio), 20 partes en peso de grafito, 10 partes en peso de metilcelulosa y 0,5 partes en peso de jabón de ácido graso. Una cantidad adecuada de agua también se añadió a la mezcla y la mezcla se amasó a continuación para obtener una arcilla extrudible.

15 La arcilla obtenida se extrudió y se formó en una estructura en panal mediante una extrusora para obtener una pieza prensada de filtro. La densidad de celdas de la boquilla usada para este ejemplo de producción fue, en cualquier caso, 300 celdas/pulgada² (46,5 celdas/cm²) y el grosor de tabique fue de 500 μm.

20 Se preparó una suspensión cuyo sólido estaba hecho de las partículas de titanato de aluminio columnares y el material catalizador tal como se ha descrito anteriormente y a la que se añadió un aditivo, tal como un modificador de la viscosidad. La suspensión se aplicó en algunas de las celdas de la pieza prensada de filtro que tenía una estructura en panal para sellar algunas de las aberturas de las celdas, de modo que las celdas abiertas y las celdas selladas de la estructura en panal dieran un patrón cuadrículado.

25 A continuación, la pieza prensada de filtro se secó mediante un secador de aire caliente y la pieza prensada obtenida se horneó a continuación a 1450°C durante una hora para obtener un cuerpo en panal sinterizado. Cuando el cuerpo en panal sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al₂TiO₅ y una fase cristalina de Na₂Al₂Ti₆O₁₆.

La figura 14 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X del cuerpo en panal sinterizado obtenido en este ejemplo.

(Ejemplo 2)

30 Un cuerpo en panal sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 12,0 partes en peso de carbonato de cesio, 5,74 partes en peso de hidróxido de aluminio y 5,88 partes en peso de óxido de titanio. Cuando el cuerpo en panal sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al₂TiO₅ y una fase cristalina de CsAlTiO₄.

35 La figura 15 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X del cuerpo en panal sinterizado obtenido en este ejemplo.

(Ejemplo 3)

40 Un cuerpo en panal sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 7,46 partes en peso de carbonato sódico, 10,98 partes en peso de hidróxido de aluminio y 8,46 partes en peso de óxido de silicio. Cuando el cuerpo en panal sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al₂TiO₅ y una fase cristalina de NaAlSiO₄.

La figura 16 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X del cuerpo en panal sinterizado obtenido en este ejemplo.

45 La figura 3 es una fotografía de SEM que muestra el cuerpo en panal sinterizado obtenido en este ejemplo.

(Ejemplo 4)

50 Un cuerpo en panal sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 9,06 partes en peso de carbonato de estroncio, 9,58 partes en peso de hidróxido de aluminio y 7,38 partes en peso de óxido de silicio. Cuando el cuerpo en panal sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al₂TiO₅ y una fase cristalina de SrAl₂Si₂O₈.

La figura 17 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X del cuerpo en panel sinterizado obtenido en este ejemplo.

(Ejemplo 5)

5 Un cuerpo en panel sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 8,74 partes en peso de carbonato potásico, 9,86 partes en peso de hidróxido de aluminio y 7,60 partes en peso de óxido de silicio. Cuando el cuerpo en panel sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al_2TiO_5 y una fase cristalina de KAlSiO_4 .

10 La figura 18 es un gráfico que muestra una gráfica del patrón de difracción de rayos X del cuerpo en panel sinterizado obtenido en este ejemplo.

(Ejemplo 6)

15 Un cuerpo en panel sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 3,53 partes en peso de carbonato sódico, 4,60 partes en peso de carbonato potásico, 10,39 partes en peso de hidróxido de aluminio y 8,01 partes en peso de óxido de silicio. Cuando el cuerpo en panel sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al_2TiO_5 y una fase cristalina de $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{AlSiO}_4$.

(Ejemplo 7)

20 Un cuerpo en panel sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 1,37 partes en peso de carbonato sódico, 7,14 partes en peso de carbonato potásico, 10,07 partes en peso de hidróxido de aluminio y 7,76 partes en peso de óxido de silicio. Cuando el cuerpo en panel sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al_2TiO_5 y una fase cristalina de $\text{Na}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{AlSiO}_4$.

(Ejemplo 8)

25 Un cuerpo en panel sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 5,84 partes en peso de carbonato sódico, 1,90 partes en peso de carbonato potásico, 10,74 partes en peso de hidróxido de aluminio y 8,27 partes en peso de óxido de silicio. Cuando el cuerpo en panel sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al_2TiO_5 y una fase cristalina de $\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{AlSiO}_4$.

(Ejemplo 9)

30 Un cuerpo en panel sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la cantidad de las partículas de titanato de aluminio columnares obtenidas en el ejemplo de producción 1 se cambió a 90 partes en peso y el material catalizador se cambió a uno que contenía 1,65 partes en peso de carbonato sódico, 2,43 partes en peso de hidróxido de aluminio y 7,45 partes en peso de óxido de titanio. Cuando el cuerpo en panel sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al_2TiO_5 y una fase cristalina de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$.

(Ejemplo 10)

40 Un cuerpo en panel sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la cantidad de las partículas de titanato de aluminio columnares obtenidas en el ejemplo de producción 1 se cambió a 60 partes en peso y el material catalizador se cambió a uno que contenía 6,6 partes en peso de carbonato sódico, 9,7 partes en peso de hidróxido de aluminio y 29,8 partes en peso de óxido de titanio. Cuando el cuerpo en panel sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al_2TiO_5 y una fase cristalina de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$.

(Ejemplo 11)

45 Un cuerpo en panel sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la temperatura de horneado para la pieza prensada se cambió a 1350°C . Cuando el cuerpo en panel sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al_2TiO_5 y una fase cristalina de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$.

(Ejemplo 12)

50 Se combinaron en 80 partes en peso de las partículas de titanato de aluminio columnares obtenidas en el ejemplo de producción 2, un material catalizador (que contenía 3,3 partes en peso de carbonato sódico, 4,85 partes en peso de hidróxido de aluminio y 14,9 partes en peso de óxido de titanio), 20 partes en peso de grafito, 10 partes en peso de metilcelulosa y 0,5 partes en peso de jabón de ácido graso. Una cantidad adecuada de agua también se añadió a

la mezcla y la mezcla se amasó a continuación para obtener una arcilla extrudible.

La arcilla obtenida se extruyó y se formó en una estructura en panal mediante una extrusora para obtener una pieza prensada de filtro. La densidad de celdas de la boquilla usada para este ejemplo de producción fue, en cualquier caso, 300 celdas/pulgada² (46,5 celdas/cm²) y el grosor de tabique fue de 500 µm.

5 Se preparó una suspensión cuyo sólido estaba hecho de las partículas de titanato de aluminio columnares y el material catalizador tal como se ha descrito anteriormente y a la que se añadió un aditivo, tal como un modificador de la viscosidad. La suspensión se aplicó en algunas de las celdas de la pieza prensada que tenía una estructura en panal para sellar algunas de las aberturas de las celdas de modo que las celdas abiertas y las celdas selladas de la estructura en panal dieran un patrón cuadrulado.

10 A continuación, la pieza prensada de filtro se secó mediante un secador de aire caliente y la pieza prensada obtenida se horneó a continuación a 1450°C durante una hora para obtener un cuerpo en panal sinterizado. Cuando el cuerpo en panal sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al₂TiO₅ y una fase cristalina de Na₂Al₂Ti₆O₁₆.

(Ejemplo 13)

15 Un cuerpo en panal sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 12 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 12,0 partes en peso de carbonato de cesio, 5,74 partes en peso de hidróxido de aluminio y 5,88 partes en peso de óxido de titanio. Cuando el cuerpo en panal sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al₂TiO₅ y una fase cristalina de CsAlTiO₄.

20 (Ejemplo 14)

Un cuerpo en panal sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 12 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 7,46 partes en peso de carbonato sódico, 10,98 partes en peso de hidróxido de aluminio y 8,46 partes en peso de óxido de silicio. Cuando el cuerpo en panal sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al₂TiO₅ y una fase cristalina de NaAlSiO₄.

25

(Ejemplo 15)

Un cuerpo en panal sinterizado se obtuvo de la misma manera que en el ejemplo 12 excepto que el material catalizador se cambió a uno que contenía 9,06 partes en peso de carbonato de estroncio, 9,58 partes en peso de hidróxido de aluminio y 7,38 partes en peso de óxido de silicio. Cuando el cuerpo en panal sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al₂TiO₅ y una fase cristalina de SrAl₂Si₂O₈.

30

(Ejemplos 16 a 19)

Para evaluar la resistencia térmica de los cuerpos en panal sinterizados obtenidos en los ejemplos 1 a 4, los cuerpos en panal sinterizados obtenidos en los ejemplos 1 a 4 se hornearon (envejecieron) a 1000°C durante cuatro horas para obtener los cuerpos en panal sinterizados de los ejemplos 16 a 19.

35

(Ejemplo comparativo 1)

Se combinaron en 80 partes en peso de las partículas de titanato de aluminio granulares obtenidas en el ejemplo de producción 3, un material catalizador (que contenía 3,3 partes en peso de carbonato sódico, 4,85 partes en peso de hidróxido de aluminio y 14,9 partes en peso de óxido de titanio), 20 partes en peso de grafito, 10 partes en peso de metilcelulosa y 0,5 partes en peso de jabón de ácido grasoso. Una cantidad adecuada de agua también se añadió a la mezcla, y la mezcla se amasó a continuación para obtener una arcilla extrudible.

40

La arcilla obtenida se extruyó y se formó en una estructura en panal mediante una extrusora para obtener una pieza prensada de filtro. La densidad de celdas de la boquilla usada para este ejemplo de producción fue, en cualquier caso, 300 celdas/pulgada² (46,5 celdas/cm²) y el grosor de tabique fue de 500 µm.

45 Se preparó una suspensión cuyo sólido estaba hecho de las partículas de titanato de aluminio granulares y el material catalizador tal como se ha descrito anteriormente y a la que se añadió un aditivo, tal como un modificador de la viscosidad. La suspensión se aplicó en algunas de las celdas de la pieza prensada que tenía una estructura en panal para sellar algunas de las aberturas de las celdas de modo que las celdas abiertas y las celdas selladas de la estructura en panal dieran un patrón cuadrulado.

50 A continuación, la pieza prensada de filtro se secó mediante un secador de aire caliente y la pieza prensada obtenida se horneó a continuación a 1450°C durante una hora para obtener un cuerpo en panal sinterizado. Cuando el cuerpo en panal sinterizado resultante se identificó en términos de fase cristalina mediante difracción de rayos

X, se descubrió que tenía una fase cristalina de Al_2TiO_5 y una fase cristalina de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$.

(Ejemplo comparativo 2)

5 Se combinaron en 100 partes en peso de las partículas de titanato de aluminio columnares obtenidas en el ejemplo de producción 1, 20 partes en peso de grafito, 10 partes en peso de metilcelulosa y 0,5 partes en peso de jabón de ácido graso. Una cantidad adecuada de agua también se añadió a la mezcla y la mezcla se amasó a continuación para obtener una arcilla extrudible.

La arcilla obtenida se extrudió y se formó en una estructura en panal mediante una extrusora para obtener una pieza prensada. La densidad de celdas de la boquilla usada para este ejemplo de producción fue, en cualquier caso, 300 celdas/pulgada² (46,5 celdas/cm²) y el grosor de tabique fue de 500 μm .

10 Se preparó una suspensión cuyo sólido estaba hecho de las partículas de titanato de aluminio columnares tal como se ha descrito anteriormente y a la que se añadió un aditivo, tal como un modificador de la viscosidad. La suspensión se aplicó en algunas de las celdas de la pieza prensada que tenía una estructura en panal para sellar algunas de las aberturas de las celdas de modo que las celdas abiertas y las celdas selladas de la estructura en panal dieran un patrón cuadrículado.

15 A continuación, la pieza prensada de filtro se secó mediante un secador de aire caliente y la pieza prensada obtenida se horneó a continuación a 1450°C durante una hora para obtener un cuerpo en panal sinterizado.

La figura 4 es una fotografía de SEM que muestra el cuerpo en panal sinterizado obtenido en este ejemplo comparativo.

(Ejemplo comparativo 3)

20 Una cantidad de 30 g de γ -alúmina (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se añadió y se mezcló con 6,0 g de solución al 5% en peso de nitrato de diaminodinitro-platino (II) y la mezcla se evaporó a sequedad para soportar platino sobre γ -alúmina.

Este producto se trituró en un mortero y se trató térmicamente a 500°C durante una hora en el entorno atmosférico en un horno eléctrico para obtener polvo de alúmina que soporta platino.

25 El polvo de alúmina que soporta platino obtenido, agua, y un aglutinante se mezclaron para obtener una suspensión. El cuerpo en panal sinterizado obtenido en el ejemplo comparativo 2 se revistió por lavado con la suspensión aspirando la suspensión en el cuerpo en panal sinterizado y eliminando el excedente de suspensión mediante soplado con aire. El cuerpo en panal sinterizado se secó y a continuación se trató térmicamente a 500°C durante una hora en el entorno atmosférico en un horno eléctrico.

30 (Ejemplos comparativos 4 a 6)

Para evaluar la resistencia térmica de los cuerpos en panal sinterizados obtenidos en los ejemplos comparativos 1 a 3, los cuerpos en panal sinterizados obtenidos en los ejemplos comparativos 1 a 3 se hornearon (envejecieron) a 1000°C durante cuatro horas para obtener los cuerpos en panal sinterizados de los ejemplos comparativos 4 a 6.

[Evaluación del cuerpo en panal sinterizado]

35 Cada uno de los cuerpos en panal sinterizados obtenidos se midieron en términos de porosidad, resistencia a la flexión, coeficiente de expansión térmica, grado de orientación de los cristales, pérdida de presión inicial, temperatura de inicio de la combustión de PM y velocidad de regeneración de DPF de las siguientes maneras.

(Porosidad)

40 La figura 5 es una vista en perspectiva que muestra un cuerpo en panal sinterizado. Tal como se muestra en la figura 5, el cuerpo en panal sinterizado 1 tiene ocho por ocho celdas y su superficie terminal 1a tiene un tamaño de 1,8 cm por 1,8 cm. La flecha A representa una dirección de extrusión y la flecha B representa una dirección perpendicular a la dirección de extrusión A.

45 Una muestra de medición para porosidad se obtuvo cortando, de una parte central 2 del cuerpo en panal sinterizado 1 anterior compuesto por ocho por ocho celdas, una parte de la misma correspondiente a dos por dos celdas para dar una longitud de aproximadamente 2 cm a lo largo de la dirección de extrusión A.

La figura 6 es una vista en perspectiva que muestra la muestra de medición 3. Cada cuerpo en panal sinterizado se midió, usando la muestra de medición 3 mostrada en la figura 6, en términos de porosidad en conformidad con la norma JIS R1634. Los resultados se muestran en la tabla 3.

(Resistencia a la flexión)

Tal como se muestra en la figura 7, cada cuerpo en panal sinterizado se midió en términos de resistencia a la flexión en conformidad con la norma JIS R1601 presionando una barra de prensado 10 contra una parte media del cuerpo en panal sinterizado 1 de ocho por ocho celdas con el cuerpo en panal sinterizado 1 soportado en puntos de apoyo 11 y 12. Los resultados se muestran en la tabla 3.

5 (Coeficiente de expansión térmica)

De la misma manera que en la muestra de medición 3 para porosidad descrita con referencia a las figuras 5 y 6, una muestra de medición 3 se obtuvo cortando, de una parte central 2 del cuerpo en panal sinterizado 1 compuesto por ocho por ocho celdas, una parte del mismo para dar una longitud de aproximadamente 2 cm a lo largo de la dirección de extrusión A. Tal como se muestra en la figura 8, cada muestra de medición 3 se midió en términos de coeficiente de expansión térmica en la dirección de extrusión A en conformidad con la norma JIS R1618. Los resultados se muestran en la tabla 3.

(Relación de orientación de los cristales)

Las relaciones de orientación de los cristales según el eje c, de los cuerpos en panal sinterizados obtenidos se midieron como relaciones de orientación de los cristales de los mismos.

15 La relación de orientación de los cristales se calculó a partir del grado de orientación de los cristales en la dirección de extrusión y el grado de orientación de los cristales en la dirección perpendicular a la dirección de extrusión (grado de orientación de los cristales en la dirección vertical), tal como se muestra en la siguiente fórmula.

20 Relación de orientación de los cristales = grado de orientación de los cristales en la dirección de extrusión/[(grado de orientación de los cristales en la dirección de extrusión)+(grado de orientación de los cristales en la dirección vertical)]

El grado de orientación de los cristales se determinó mediante difracción de rayos X. El grado de orientación de los cristales en la dirección de extrusión se determinó mediante medición de difracción de rayos X de la superficie de extrusión de cada cuerpo en panal sinterizado y cálculo a partir de la intensidad de difracción medida del plano (002) (= I(002)) y la intensidad de difracción medida del plano (230) (= I(230)) usando la siguiente fórmula.

25 Grado de orientación de los cristales = $I(002)/\{I(002)+I(230)\}$

El grado de orientación de los cristales en la dirección vertical se determinó mediante medición de difracción de rayos X de la superficie vertical de cada cuerpo en panal sinterizado y el cálculo a partir de I(002) e I(230) de la misma manera que anteriormente.

30 Nótese que la intensidad de difracción del plano (002) es un máximo que aparece cerca de $50,8^\circ 2\theta$ y la intensidad de difracción del plano (230) es un máximo que aparece cerca de $33,7^\circ 2\theta$.

Las figuras 9 y 10 son vistas en perspectiva que ilustran la producción de una muestra de medición para medir la difracción de rayos X de la superficie de extrusión.

35 Tal como se muestra en la figura 9, una región 4 del cuerpo en panal sinterizado 1 que incluye la superficie terminal 1a se recortó para producir una muestra de medición mostrada en la figura 10. Usando la muestra de medición 5 mostrada en la figura 10, la superficie de extrusión 5a de esta muestra de medición 5 se midió en términos de difracción de rayos X.

Las figuras 11 y 12 son vistas en perspectiva que ilustran la producción de una muestra de medición para medir la difracción de rayos X de la superficie vertical, es decir, la superficie perpendicular a la superficie de extrusión.

40 Tal como se muestra en la figura 11, una región 6 del cuerpo en panal sinterizado 1 correspondiente a ocho por dos celdas se cortó a lo largo de la dirección de extrusión A para obtener una muestra de medición 7 mostrada en la figura 12. La superficie (superficie de extrusión) 7a de esta muestra de medición 7 que se extiende a lo largo de la dirección de extrusión 25 A se midió en términos de difracción de rayos X.

La relación de orientación de los cristales de cada cuerpo en panal sinterizado se calculó de la manera anterior. Los resultados se muestran en la tabla 3.

45 Nótese que el plano (002) es un plano perpendicular al eje c y una elevada intensidad del plano (002) significa que el eje c está orientado.

(Temperatura de inicio de combustión del PM)

50 Cada cuerpo en panal sinterizado se trituró en un mortero y el 10% en peso de negro de humo (TOKABLACK #7100F fabricado por Tokai carbon Co., Ltd.) se añadió como pseudo-PM al producto triturado y se mezclaron entre sí en el mortero.

La mezcla obtenida se midió en términos de TG/DTA usando un analizador térmico (un analizador térmico EXSTAR6000 TG/DTA6300 fabricado por Seiko Instruments Inc.) en las condiciones de un aumento de temperatura de 10°C/min, una atmósfera de aire seco a una velocidad de 200 ml/min, y una cantidad de muestra de 5 mg para determinar la temperatura de inicio de reducción de TG debido a la combustión del negro de humo. Los resultados se muestran en la tabla 3.

5

(Pérdida de presión inicial y velocidad de regeneración de DPF)

Además, los cuerpos en panal sinterizados de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se sometieron a una prueba de rendimiento de regeneración de DPF usando un motor diesel.

El procedimiento medición de la velocidad de regeneración usando la prueba de rendimiento de regeneración de DPF era el siguiente: el peso inicial de cada cuerpo en panal sinterizado (DPF) se midió previamente y un catalizador de oxidación (DOC) y el cuerpo en panal sinterizado se colocaron en este orden en un tubo de escape del motor diesel. A continuación, el motor diesel se puso en marcha y su caudal de escape se mantuvo estable a continuación a 500 Nm³/h. En este estado, la presión cerca de la entrada y la salida de gas del cuerpo en panal sinterizado en el tubo de escape se midieron para determinar la pérdida de presión inicial del cuerpo en panal sinterizado. A continuación, una cantidad específica (aproximadamente 8 g/l) de PM se depositó sobre el cuerpo en panal sinterizado en la condición operativa en la que la temperatura de escape se vuelve baja, el cuerpo en panal sinterizado se retiró a continuación del tubo de escape, y el peso de PM depositado se midió.

10

15

A continuación, el cuerpo en panal sinterizado se volvió a colocar y la abertura del acelerador del motor diesel se controló a continuación para elevar la temperatura interna del cuerpo en panal sinterizado a 520°C. Durante 30 minutos después de que la temperatura interna alcanzó los 520°C, el cuerpo en panal sinterizado se mantuvo a una temperatura de 530°C±10°C. Posteriormente, el cuerpo en panal sinterizado se llevó a un estado estacionario en dos minutos.

20

El cuerpo en panal sinterizado se retiró de nuevo y su reducción en peso (es decir, cantidad de PM quemado) se midió.

25

La velocidad de regeneración se determinó mediante la siguiente fórmula de cálculo:

Velocidad de regeneración (%) = $100 - \left[\frac{\text{peso de PM depositado (g)} - \text{peso de PM quemado (g)}}{\text{peso de PM depositado (g)}} \right] \times 100$.

Los resultados de pérdidas de presión inicial y velocidades de regeneración de DPF se muestran en la tabla 3.

[Tabla 3]

	Material de base			Catalizador	Envejecimiento	Propiedades físicas de cuerpo en panel sinterizado							Evaluación del rendimiento del DPF			
	Composición	Forma (μm)	Relación de aspecto			Porosidad %	Resistencia a la flexión (MPa)	CTE ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	Grado de orientación de los cristales en la dirección de extrusión A $I_{002}/(I_{002}+I_{230})$	Grado de orientación de los cristales en la dirección vertical B $I_{002}/(I_{002}+I_{230})$	Relación de orientación de los cristales A/(A+B)	Pérdida de presión inicial (kPa)	Temperatura de inicio de combustión del PM ($^\circ\text{C}$)	Velocidad de regeneración de DPF (%)		
Ej. 1	Al_2TiO_5	columnar	1,8	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	-	50,8	3,8	$-1,5$	0,78	0,12	0,87	1,88	472	95		
Ej. 2	Al_2TiO_5	columnar	1,8	CsAlTiO_4	-	49,8	3,9	$-1,4$	0,80	0,09	0,90	1,84	522	85		
Ej. 3	Al_2TiO_5	columnar	1,8	NaAlSiO_4	-	50,2	3,4	$-1,5$	0,80	0,10	0,89	1,78	518	88		
Ej. 4	Al_2TiO_5	columnar	1,8	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-	48,9	3,5	$-1,3$	0,78	0,09	0,90	1,91	527	83		
EX. 5	Al_2TiO_5	columnar	1,8	KAISiO_4	-	50,5	3,4	$-1,2$	0,77	0,10	0,89	1,80	510	88		
Ej. 6	Al_2TiO_5	columnar	1,8	$\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{AlSiO}_4$	-	48,0	3,6	$-1,3$	0,80	0,09	0,90	2,00	495	91		
Ej. 7	Al_2TiO_5	columnar	1,8	$\text{Na}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{AlSiO}_4$	-	47,8	3,4	$-1,2$	0,76	0,11	0,87	1,98	503	90		
Ej. 8	Al_2TiO_5	columnar	1,8	$\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{AlSiO}_4$	-	48,5	3,5	$-1,2$	0,79	0,12	0,87	2,12	509	90		
Ej. 9	Al_2TiO_5	columnar	1,8	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$	-	51,2	3,6	$-1,5$	0,80	0,12	0,87	2,04	498	89		
Ej. 10	Al_2TiO_5	columnar	1,8	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	-	46,1	4,3	$-0,8$	0,78	0,10	0,89	2,23	460	96		
Ej. 11	Al_2TiO_5	columnar	1,8	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	-	58,3	2,1	0,1	0,51	0,21	0,71	1,43	475	95		
Ej. 12	Al_2TiO_5	columnar	1,3	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	-	48,6	3,5	$-1,0$	0,51	0,18	0,74	2,20	475	95		
Ej. 13	Al_2TiO_5	columnar	1,3	CsAlTiO_4	-	47,2	3,5	$-0,9$	0,50	0,18	0,74	2,24	528	83		
Ej. 14	Al_2TiO_5	columnar	1,3	NaAlSiO_4	-	47,1	3,0	$-0,8$	0,50	0,20	0,71	2,21	521	86		
Ej. 15	Al_2TiO_5	columnar	1,3	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-	47,3	3,2	$-0,9$	0,48	0,20	0,71	2,11	525	85		
Ej. 16	Al_2TiO_5	columnar	1,8	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	realizado	50,7	3,8	$-1,5$	0,78	0,12	0,87	1,70	472	96		
Ej. 17	Al_2TiO_5	columnar	1,8	CsAlTiO_4	realizado	49,8	3,9	$-1,4$	0,80	0,09	0,90	1,84	530	82		

Ej. 18	Al ₂ TiO ₅	columnar	1,8	NaAlSiO ₄	realizado	50,0	3,4	-1,5	0,80	0,10	0,89	1,81	519	88
Ej. 19	Al ₂ TiO ₅	columnar	1,8	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	realizado	48,7	3,5	-1,3	0,78	0,09	0,90	1,89	529	82
Ej. comp. 1	Al ₂ TiO ₅	granular	1,1	Na ₂ Al ₂ Ti ₆ O ₁₆	-	46,5	3,4	2,5	0,32	0,30	0,52	3,14	475	93
Ej. comp. 2	Al ₂ TiO ₅	columnar	1,8	-	-	50,2	3,8	-1,5	0,80	0,10	0,89	1,91	600	43
Camp. Ej. 3	Al ₂ TiO ₅	columnar	1,8	Pt	-	42,2	3,6	3,2	0,80	0,12	0,87	3,52	521	82
Ej. comp. 4	Al ₂ TiO ₅	granular	1,1	Na ₂ Al ₂ Ti ₆ O ₁₆	realizado	46,5	3,4	2,5	0,32	0,30	0,52	3,02	475	93
Ej. comp. 5	Al ₂ TiO ₅	columnar	1,8	-	realizado	50,1	3,8	-1,5	0,80	0,10	0,89	1,86	600	43
Ej. comp. 6	Al ₂ TiO ₅	columnar	1,8	Pt	realizado	41,1	3,4	3,3	0,80	0,12	0,87	3,49	590	45

5 Tal como se muestra en la tabla 3, los cuerpos en panel sinterizados (filtros de purificación de gas de escape) de los ejemplos 1 a 19 de acuerdo con la presente invención muestran bajos coeficientes de expansión térmica, elevadas porosidades, bajas temperaturas de inicio de la combustión de PM y velocidades de regeneración de DPF superiores. La razón para esto es que un catalizador está soportado sobre las superficies de partículas de titanato de aluminio columnares que tienen una relación de aspecto de 1,3 o más. Dado que no existe necesidad de revestimiento de catalizador sobre el cuerpo en panel sinterizado, puede evitarse que el catalizador entre en microgrietas para incrementar el coeficiente de expansión térmica. Además, dado que cada cuerpo en panel sinterizado muestra una elevada porosidad y una baja temperatura de inicio de la combustión de PM, esto puede impedir pérdidas de presión de gas de escape en el momento del depósito de PM. Por lo tanto, puede proporcionarse un filtro de purificación de gas de escape que tiene una elevada eficiencia de combustión de PM y una elevada velocidad de regeneración de DPF.

15 Los cuerpos en panel sinterizados mostrados en los ejemplos 16 a 19 de acuerdo con la presente invención revelan que su coeficiente de expansión térmica, porosidad y temperatura de inicio de la combustión de PM no variaban respecto a los de los cuerpos en panel sinterizados antes de envejecerlos (ejemplos 1 a 4), lo que muestra que el filtro de purificación de gas de escape de la presente invención tiene una resistencia térmica superior. Tal como se ve a partir del ejemplo comparativo 1, con el uso de partículas de titanato de aluminio granulares que tienen una relación de aspecto de por debajo de 1,3, no puede conseguirse un bajo coeficiente de expansión térmica.

20 Tal como se ve a partir del ejemplo comparativo 3, si el catalizador se aplica a un cuerpo sinterizado mediante revestimiento, no pueden conseguirse una elevada porosidad y un bajo coeficiente de expansión lineal. La razón para esto es que el catalizador entra en los poros o microgrietas en el cuerpo sinterizado.

Tal como se ve a partir del ejemplo comparativo 6, este cuerpo en panel sinterizado muestra una baja porosidad, un elevado coeficiente de expansión térmica y una elevada temperatura de inicio de la combustión de PM en comparación con el cuerpo en panel sinterizado antes de envejecerlo (ejemplo comparativo 3). Esto es porque el catalizador aplicado al mismo mediante revestimiento tiene baja resistencia térmica.

25 Por lo tanto, la presente invención puede proporcionar un filtro de purificación de gas de escape sobre el que está soportado un catalizador de una manera sencilla y que tiene una elevada eficiencia de combustión de PM, un bajo coeficiente de expansión térmica, resistencia térmica superior y velocidad de regeneración de DPF superior.

Lista de signos de referencia

- 1...cuerpo en panel sinterizado (estructura en panel)
- 30 1a....superficie terminal de la estructura en panel
- 2...parte central de la estructura en panel
- 3...muestra de medición recortada de la estructura en panel
- 4...región de la estructura en panel cerca de la estructura terminal
- 5...muestra para medir la difracción de rayos X de la superficie de extrusión de la estructura en panel
- 35 5a...superficie de extrusión
- 6... región de ocho por dos celdas de la estructura en panel
- 7...muestra para medir la difracción de rayos X de la superficie vertical de la estructura en panel
- 7a...superficie vertical

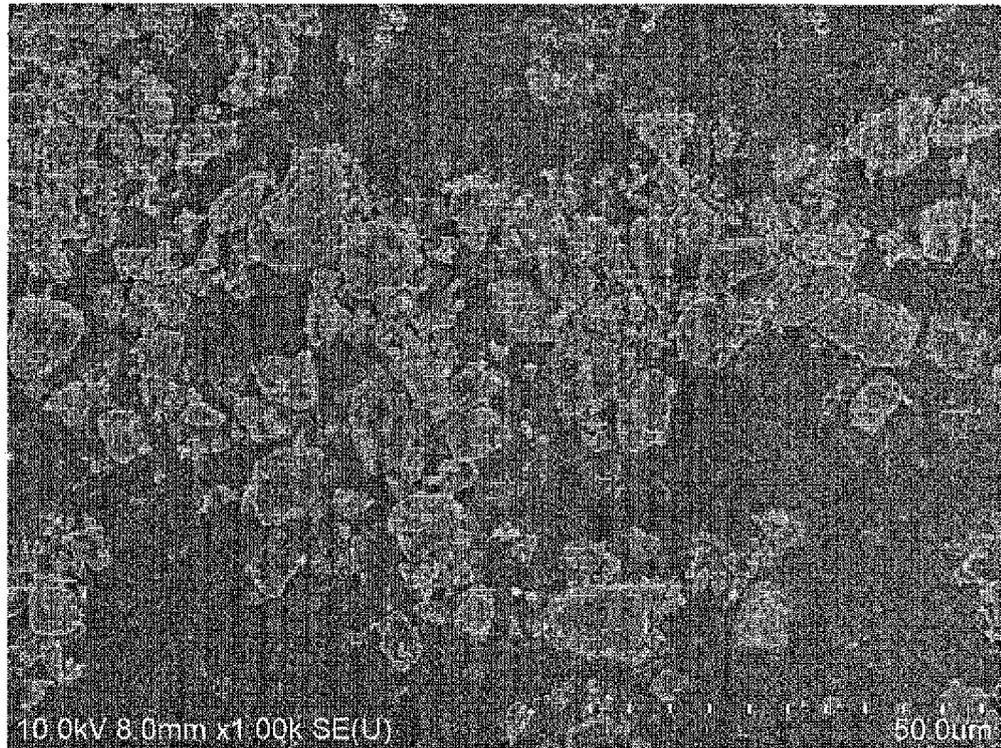
REIVINDICACIONES

- 5 1. Un filtro de purificación de gas de escape formado produciendo partículas de titanato de aluminio columnares que tienen una relación de aspecto media (= longitud del eje mayor media en número/longitud del eje menor media en número) de 1,3 o más;
- extruyendo una mezcla que contiene las partículas de titanato de aluminio columnares y un material catalizador para producir una pieza prensada de filtro; y
- 10 tratando térmicamente la pieza prensada de filtro para sinterizar las partículas de titanato de aluminio columnares y tratando térmicamente de forma concurrente el material catalizador para formar un catalizador, dando como resultado la producción de un filtro de purificación de gas de escape en el que el catalizador está soportado sobre la superficie del titanato de aluminio.
- 15 2. El filtro de purificación de gas de escape de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador contiene un óxido compuesto que contiene: al menos un metal de metales alcalinos y metales alcalinotérreos; y al menos uno de Al, Si, Ti y Zr.
3. El filtro de purificación de gas de escape de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el coeficiente de expansión térmica del filtro de purificación de gas de escape en una dirección de la extrusión entre 30°C y 800°C es de $1,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ o menos.
- 20 4. El filtro de purificación de gas de escape de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la relación de orientación de los cristales según el eje c del filtro de purificación de gas de escape en la dirección de la extrusión es de 0,7 o más.
- 25 5. El filtro de purificación de gas de escape de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el filtro de purificación de gas de escape tiene una porosidad del 40% al 60%.
- 30 6. Un método para producir el filtro de purificación de gas de escape de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo el método las etapas de:
- producir partículas de titanato de aluminio columnares que tienen una relación de aspecto media (= longitud del eje mayor media en número/longitud del eje menor media en número) de 1,3 o más;
- extrudir una mezcla que contiene las partículas de titanato de aluminio columnares y un material catalizador para producir una pieza prensada de filtro; y
- 35 tratar térmicamente la pieza prensada de filtro para sinterizar las partículas de titanato de aluminio columnares y tratar térmicamente de forma concurrente el material catalizador para formar un catalizador, dando como resultado la producción de un filtro de purificación de gas de escape en el que el catalizador está soportado sobre la superficie del titanato de aluminio.
- 40 7. El método para producir el filtro de purificación de gas de escape de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material catalizador contiene: al menos un compuesto de sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos; y al menos una de una fuente de aluminio, una fuente de silicio, una fuente de titanio y una fuente de zirconio.

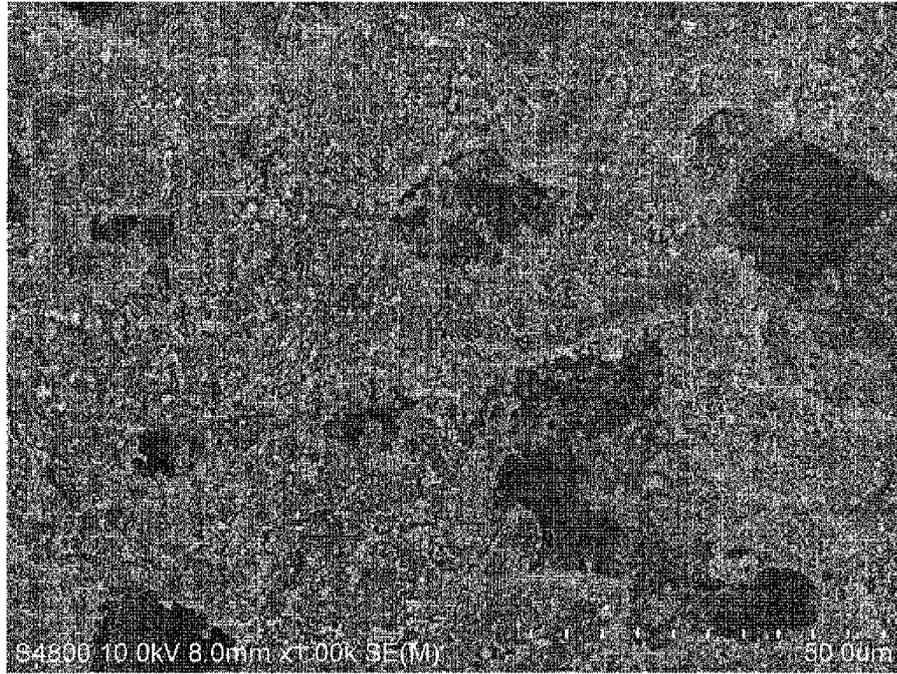
[FIG. 1]



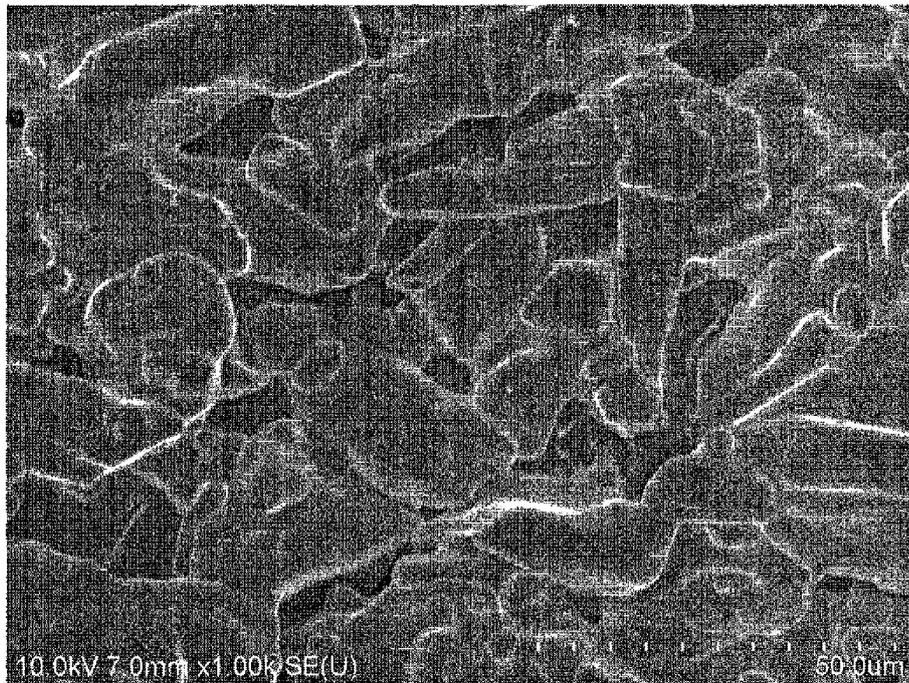
[FIG. 2]



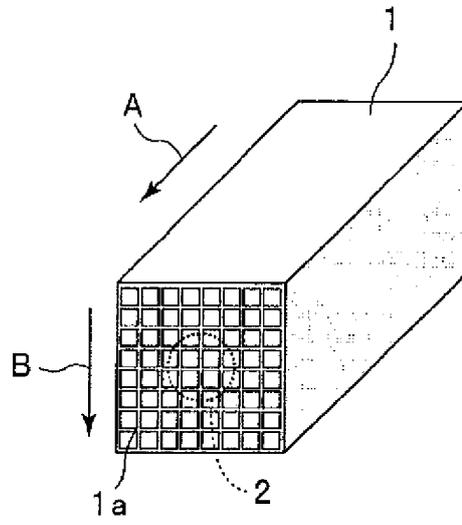
[FIG. 3]



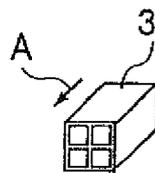
[FIG. 4]



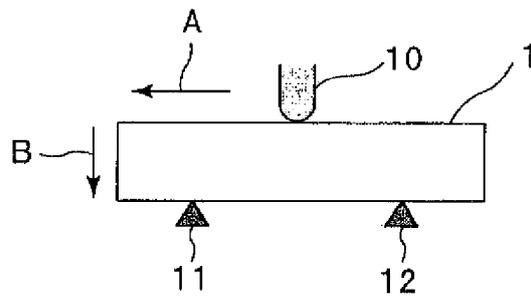
[FIG. 5]



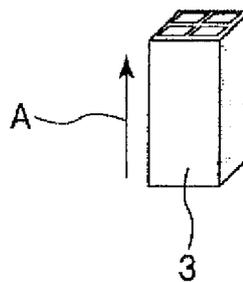
[FIG. 6]



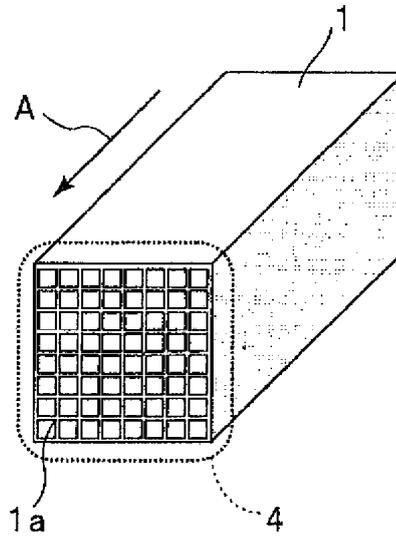
[FIG. 7]



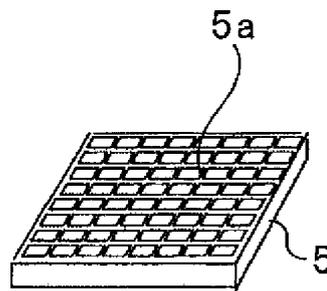
[FIG. 8]



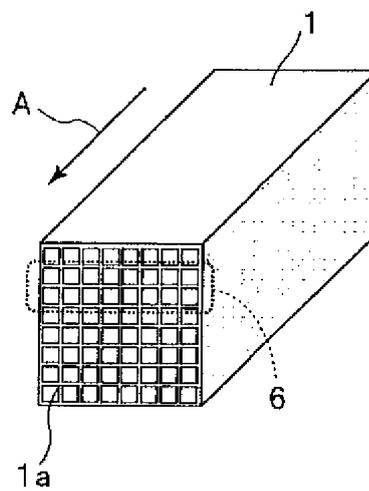
[FIG. 9]



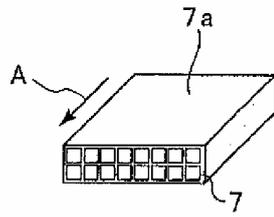
[FIG. 10]



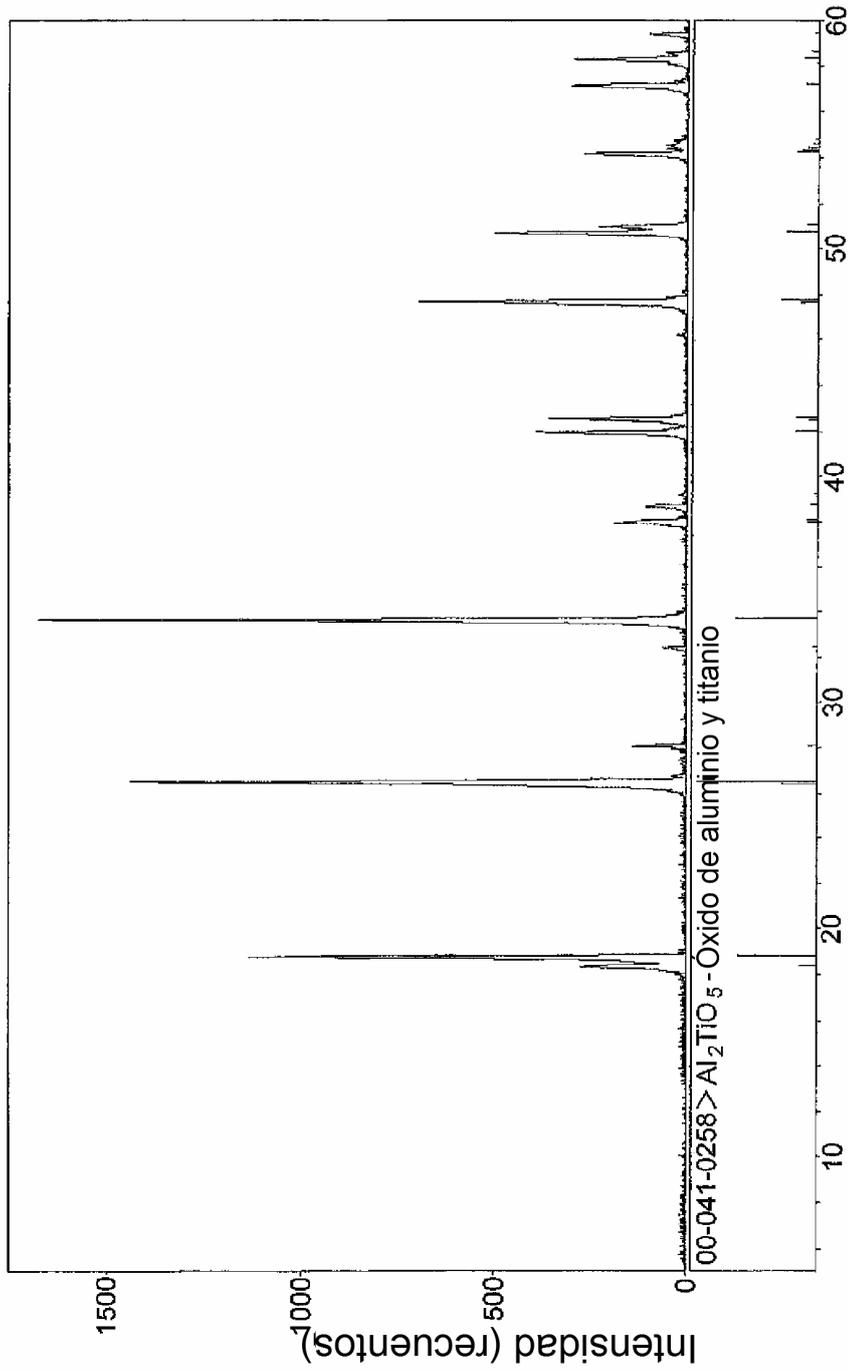
[FIG. 11]



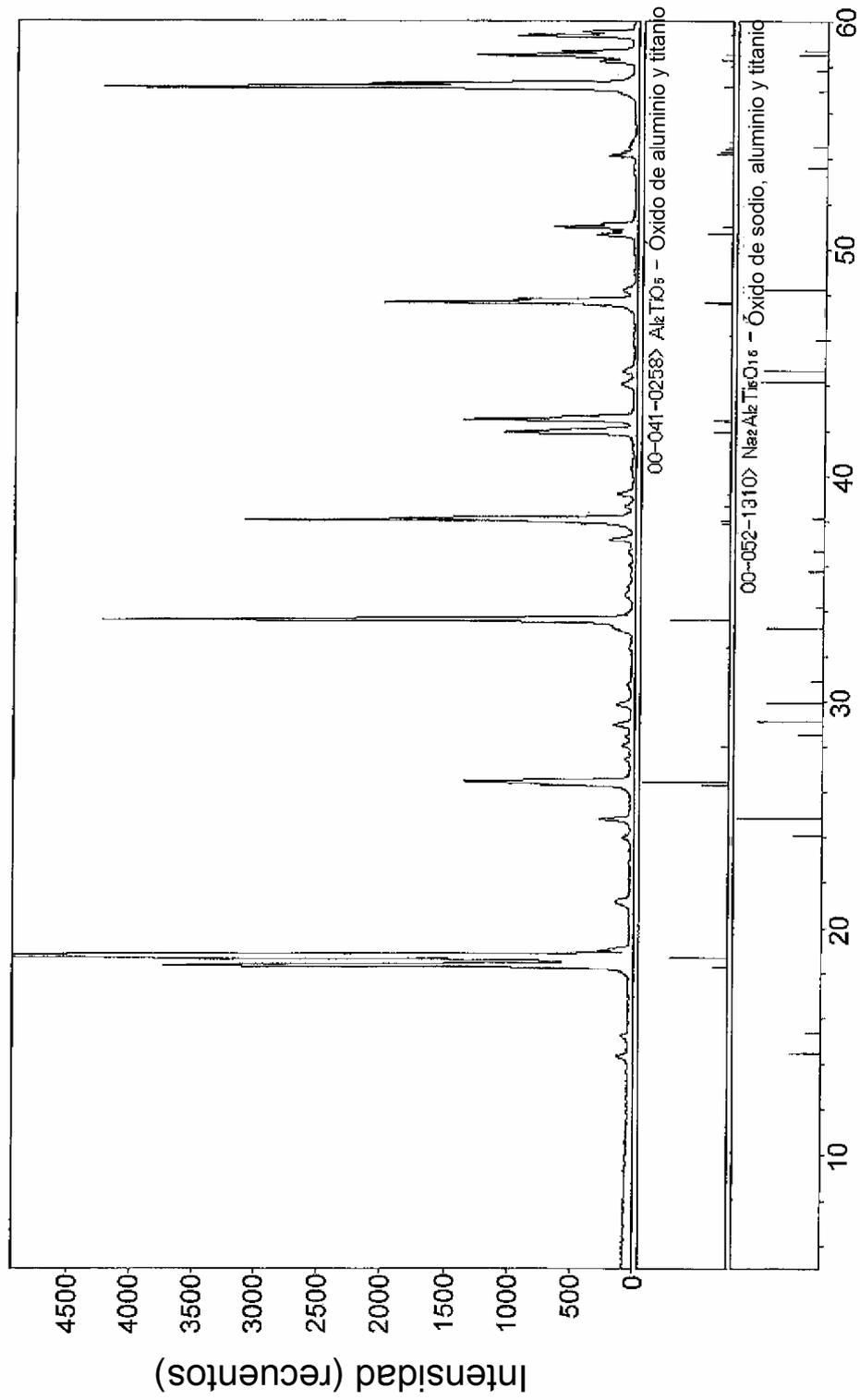
[FIG. 12]



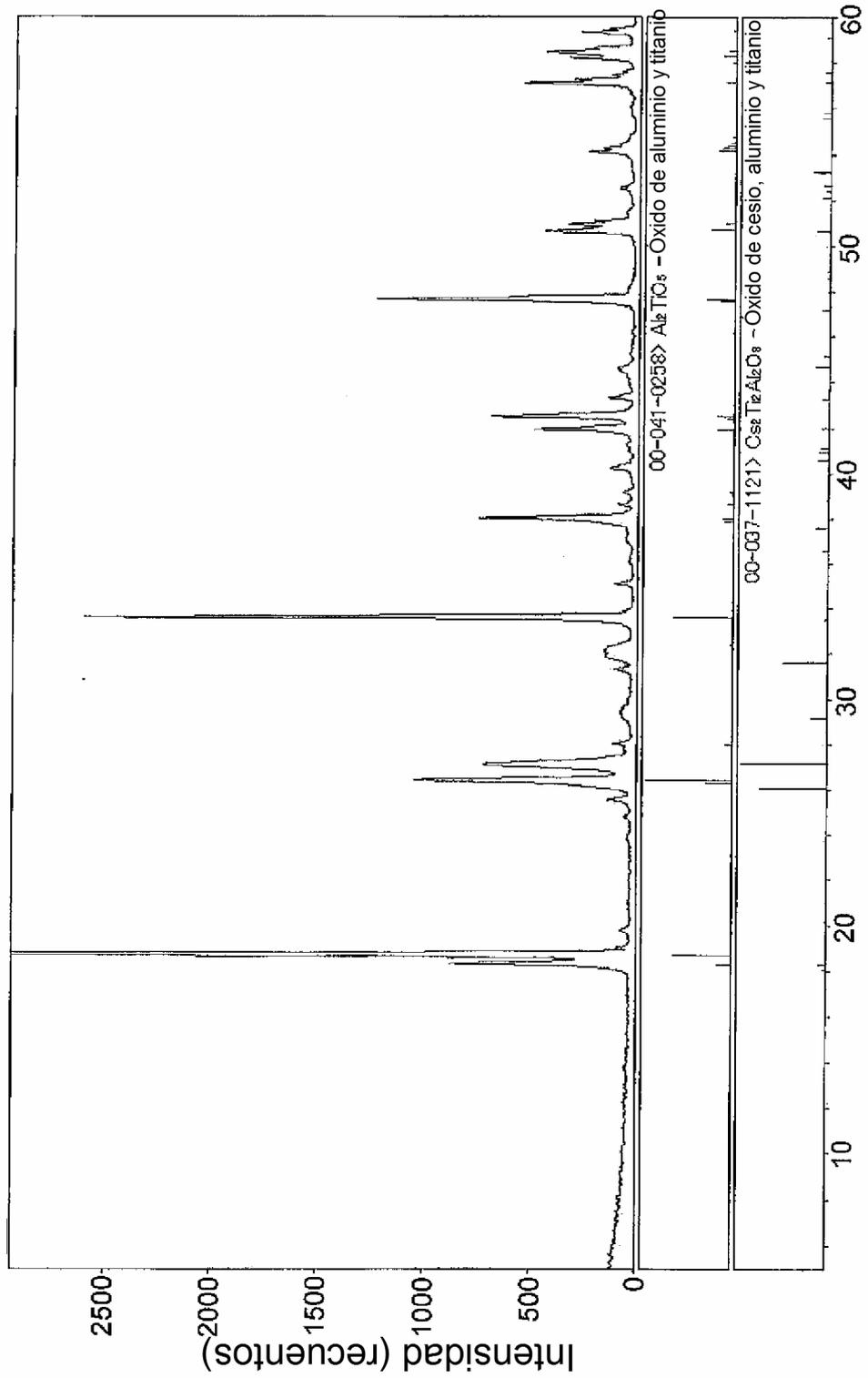
[FIG. 13]



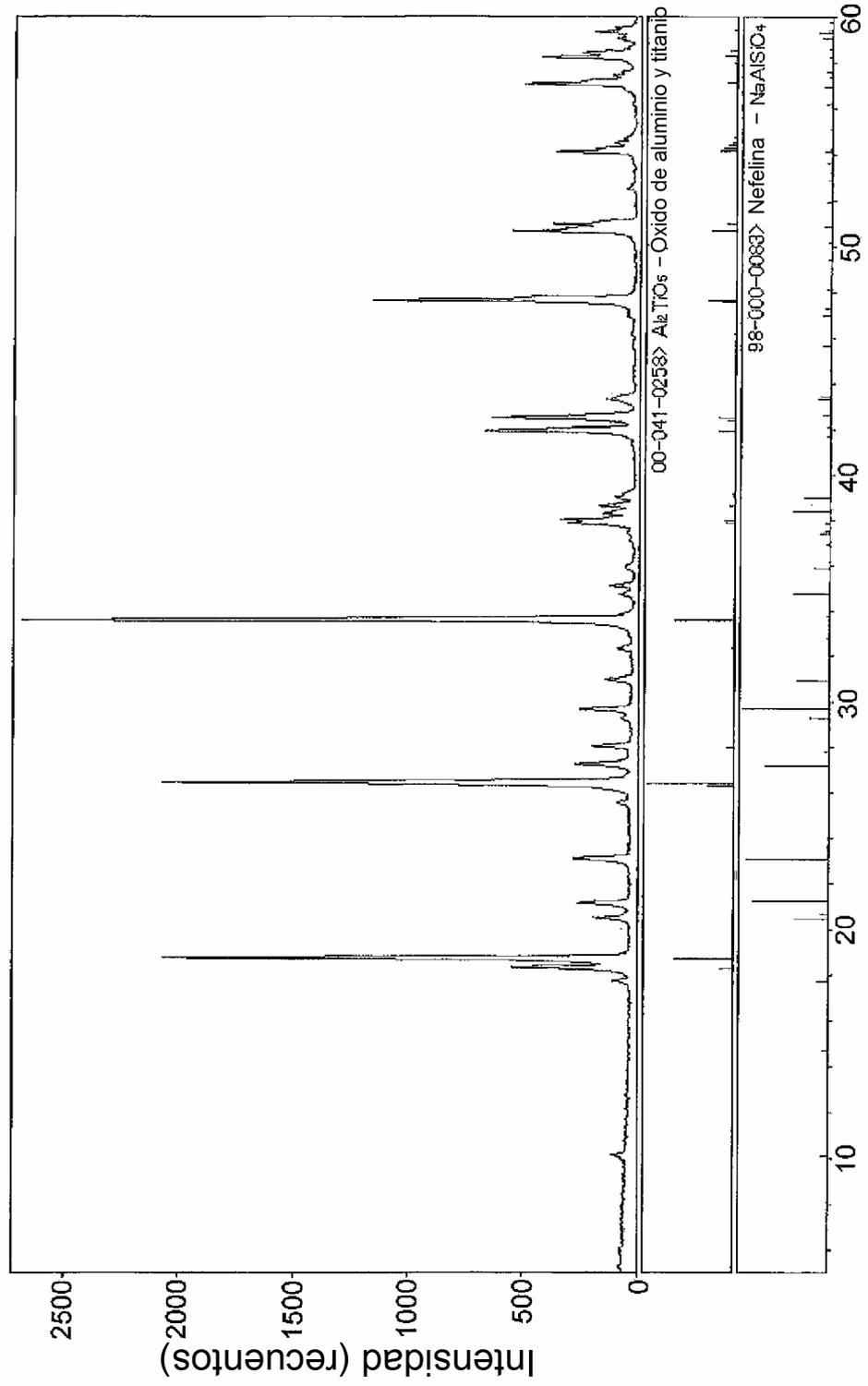
[FIG. 14]



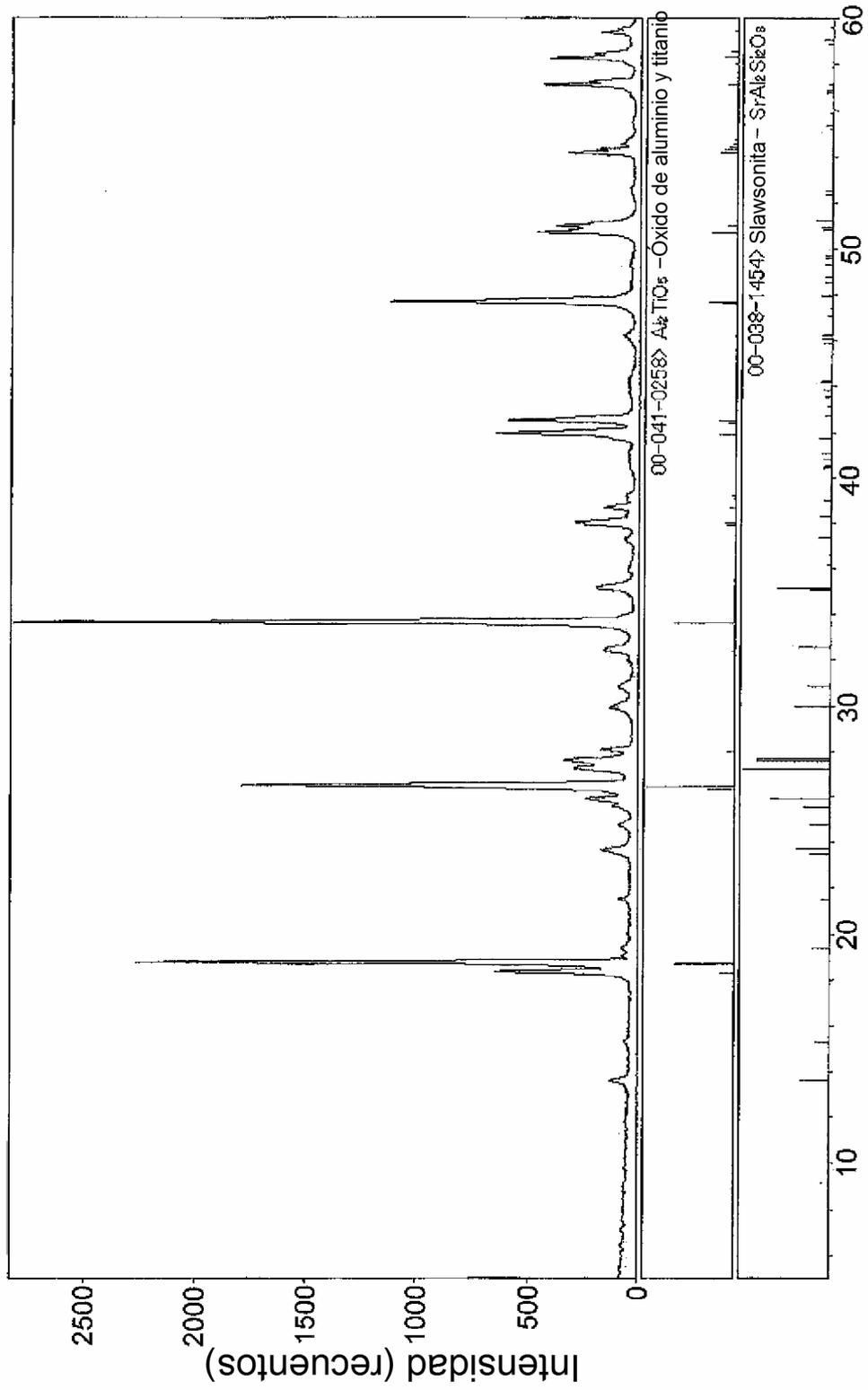
[FIG. 15]



[FIG. 16]



[FIG. 17]



[FIG. 18]

