

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 503**

51 Int. Cl.:  
**B01J 23/58** (2006.01)  
**B01J 37/00** (2006.01)  
**B01D 53/94** (2006.01)  
**B01J 21/10** (2006.01)  
**B01J 35/04** (2006.01)  
**F01N 3/10** (2006.01)  
**B01J 23/63** (2006.01)  
**B01J 37/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10706136 .8**  
96 Fecha de presentación: **27.01.2010**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2326416**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2011**

54 Título: **Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno para su empleo en vehículos automóviles en una posición cercana al motor**

30 Prioridad:  
**27.02.2009 DE 102009010711**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.06.2012**

73 Titular/es:  
**Umicore AG & Co. KG  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau-Wolfgang, DE**

72 Inventor/es:  
**HOYER, Ruediger;  
ECKHOFF, Stephan y  
PAULY, Thomas R.**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 383 503 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

Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno para su empleo en vehículos automóviles en una posición cercana al motor

5 La invención se refiere a un catalizador de gases de escape de automóviles, especialmente a un catalizador acumulador de óxido de nitrógeno para su empleo cercano al motor para la purificación de los gases de escape de motores de cuatro tiempos (motores de ciclo Otto) con inyección directa de gasolina, que son hechos funcionar predominantemente con una mezcla pobre de aire/combustible.

10 El gas de escape de motores de ciclo Otto hechos funcionar predominantemente con una mezcla pobre de aire/combustible presenta, cuando el motor se encuentra en los puntos de funcionamiento en carga parcial mayormente habituales, un exceso de componentes de gas de escape oxidantes tales como oxígeno ( $O_2$ ) y óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ). Típicos de puntos de funcionamiento de este tipo son contenidos de 3 a 15% en volumen de oxígeno y de hasta 1% en volumen de óxidos de nitrógeno. Componentes del gas de escape reductores tales como monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y, eventualmente, hidrógeno ( $H_2$ ) no están por norma general presentes en cantidad suficiente en un gas de escape pobre como para poder eliminar de manera suficiente, en particular, los óxidos de nitrógeno, por ejemplo en el caso de una transferencia a través de un catalizador de tres vías convencional. Una posibilidad para la purificación de estos gases de escape, en particular para eliminar los óxidos de nitrógeno ("desnitrificación") la ofrece el empleo de catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno.

25 Catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno son bien conocidos en el estado de la técnica. Su modo de trabajo se describe con detalle, por ejemplo, en la publicación SAE, SAE 950809. El efecto de la purificación de los catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno se basa en que en una fase de funcionamiento pobre del motor, los óxidos de nitrógeno del material del acumulador del catalizador acumulador se almacenan predominantemente en forma de nitratos y, en una posterior fase de funcionamiento rica del motor, los nitratos previamente formados se descomponen y los óxidos de nitrógeno que se liberan de nuevo se hacen reaccionar con las porciones de gas de escape reductoras en el catalizador acumulador para formar nitrógeno, dióxido de carbono y agua.

30 Se han propuesto diferentes composiciones que se adecuan como catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno o para su empleo en catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno. Se diferencia entre un material acumulador de óxido de nitrógeno y los componentes acumuladores de óxido de nitrógeno. Componentes acumuladores de óxido de nitrógeno son, por ejemplo, los óxidos, carbonatos o hidróxidos de magnesio, calcio, estroncio, bario, de los metales alcalinos, de los metales de las tierras raras o mezclas de los mismos, los cuales, en virtud de sus propiedades de carácter básico, están en condiciones de formar nitratos con los óxidos de nitrógeno de carácter ácido del gas de escape y de almacenarlos de este modo. Un material del acumulador de óxido de nitrógeno se compone de los componentes acumuladores que son segregados sobre materiales de soporte adecuados para la generación de una gran superficie de interacción con el gas de escape en una dispersión lo más elevada posible. Además de ello, en catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno están contenidos, por norma general, metales nobles tales como platino, paladio y/o rodio en calidad de componentes catalíticamente activos. La misión de estos componentes catalíticamente activos es, por una parte, oxidar, en condiciones pobres, óxidos de nitrógeno para formar  $NO_2$ , así como CO y HC para formar  $CO_2$ ; y, por otra parte, durante las fases de funcionamiento ricas en las que se "limpia" el catalizador acumulador de óxido de nitrógeno, es decir, se regenera, reducir  $NO_2$  liberado en nitrógeno.

45 El documento EP 1 317 953 o bien EP 1 316 354 de la solicitante dan a conocer un catalizador acumulador de óxido de nitrógeno que contiene un componente catalíticamente activo tal como, por ejemplo, platino, sobre un material de soporte y componentes acumuladores de óxido de nitrógeno. Como tales, se emplean óxidos, carbonatos o hidróxidos de elementos del grupo consistente en calcio, estroncio, bario, los metales alcalinos, los metales de tierras raras o mezclas de los mismos. Como material de soporte para estos componentes acumuladores de óxido de nitrógeno se emplea, conforme al documento EP 1 317 953 A1, un óxido mixto de cerio-zirconio. Las extraordinarias propiedades del catalizador acumulador de óxido de nitrógeno en relación con la amplitud de la ventana de temperaturas, del grado de acción de acumulación y de la estabilidad frente al envejecimiento se basan esencialmente en el material de soporte utilizado para el platino a base de un óxido mixto homogéneo de magnesio-aluminio, presentándose el óxido de magnesio en una concentración de 1 a 40% en peso, referida al peso total del óxido mixto de Mg-Al. Otra variante ventajosa del catalizador acumulador se obtiene, conforme al documento EP 1 317 953 A1, cuando el óxido mixto de Mg-Al catalizado con platino es dotado mediante impregnación adicionalmente con óxido de cerio u óxido de praseodimio.

60 En el documento WO 2005/092481 de la solicitante se da a conocer una forma de realización mejorada del catalizador acumulador de óxido de nitrógeno descrito en el documento EP 1 317 953 A1. Éste se diferencia del catalizador precursor ante todo, debido a que como material de soporte para el componente acumulador de óxido de

nitrógeno se emplea también un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo que contiene 1 a 30% en peso de óxido de magnesio, referido al peso total del óxido mixto de magnesio-aluminio.

5 Tanto en el documento EP 1 317 953 A1 como también en el documento WO 2005/092481 se recalca la idoneidad particular de óxidos mixtos de magnesio-aluminio homogéneos con una porción sub-estequiométrica de óxido de magnesio: en ambos casos, se indica como preferido el empleo de un óxido mixto de magnesio-aluminio con un contenido en óxido de magnesio de 5 a 28% en peso. Un material de este tipo contiene óxido de aluminio libre, es decir, no incorporado en la estructura del óxido mixto, el cual está homogéneamente repartido en  $MgAl_2O_4$ .

10 Además, en ambas divulgaciones se enfatiza que materiales que almacenan oxígeno tales como, por ejemplo, materiales a base de óxido de cerio, son otros componentes importantes para su empleo en estos catalizadores. El óxido de cerio, en virtud de un cambio en la etapa de oxidación de +3 a +4 y a la inversa, está en condiciones de almacenar oxígeno en el gas de escape pobre (exceso de oxígeno) y de entregar de nuevo oxígeno en el gas de escape rico (carencia de oxígeno).

15 Catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno, tal como se describen en los documentos EP 1 317 953 A1 y WO 2005/092481, tienen el inconveniente de que, como consecuencia de procesos de envejecimiento térmicos, afectan fuertemente tanto al componente de oxidación como también al material acumulador de óxido de nitrógeno en su capacidad de rendimiento, no pueden ser empleados sin más en una posición cercana al motor para la purificación de los gases de escape de motores de ciclo Otto con inyección directa de la gasolina, hechos funcionar predominantemente con una mezcla pobre de aire/combustible. Un empleo en esta posición en la que los catalizadores pueden estar expuestos a temperaturas del gas de escape relativamente elevadas (de hasta 1000°C), sólo es posible cuando se emplean muy grandes cantidades de platino en calidad de componente de oxidación. Típico de catalizadores de este tipo en aplicaciones correspondientes son contenidos en platino de 1,5 - 4 g/L de platino, referido al volumen del catalizador empleado, lo cual corresponde a un coste actual de 36 - 100 € por litro de volumen de catalizador. Además, en el caso de sistemas de este tipo es necesario habilitar, adicionalmente al catalizador cercano al motor, catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno de gran volumen en los bajos de vehículos automóviles correspondientes, con el fin de poder garantizar entonces también efectos de desnitrificación todavía suficiente, cuando, como consecuencia del envejecimiento térmico del material acumulador de óxido de nitrógeno, se haya destruido de manera irreversible la capacidad acumuladora, en particular en el catalizador dispuesto cercano al motor.

35 El documento EP 0 945 165 indica un material acumulador para óxidos de azufre que se adecua para su empleo en combinación con catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno, que aumenta la resistencia al envenenamiento de estos catalizadores frente a óxidos de azufre y que puede ser incorporado, en formas de realización preferidas, en el propio catalizador acumulado de óxido de nitrógeno. En este caso, se trata de un óxido mixto de  $MgO-Al_2O_3$  con una relación molar de  $MgO : Al_2O_3$  de al menos 1,1 : 1, en donde el óxido de magnesio en exceso contenido en el mismo está distribuido homogéneamente en la espinela de  $Mg/Al$ ,  $MgAl_2O_4$  presente en exceso. Formas de realización preferidas de este material acumulador de  $SO_x$  contienen 1 a 40% en peso de óxido de metal alcalinotérreo ( $CaO$ ,  $SrO$  o  $BaO$ ) y, eventualmente, óxidos de tierras raras, preferiblemente óxido de cerio y óxido de lantano, en una cantidad de 1 a 40% en peso, referida en cada caso al peso total del material.

45 Se ha comprobado ahora, de manera totalmente sorprendente, que el empleo del material acumulador para óxidos de azufre descritos en el documento EP 0 945 165 conduce a una mejora considerable de la estabilidad frente al envejecimiento del catalizador acumulador de óxido de nitrógeno, precisamente si el óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo se emplea con una relación molar de  $MgO : Al_2O_3$  de 1,1 : 1 como material de soporte para el componente acumulador de óxido de nitrógeno. Si la composición así resultante se aplica en forma de un revestimiento sobre un cuerpo de soporte inerte y, por encima se dispone un revestimiento de catalizador de tres vías convencional, entonces, como consecuencia de una cooperación hasta ahora no comprendida por completo de los dos revestimientos, es posible una reducción del contenido en platino en el componente activo para la oxidación del catalizador acumulador de óxido de nitrógeno en torno a un 20 hasta 80%, hasta aproximadamente 0,8 - 1,2 g/L de platino, referida al volumen del catalizador empleado. Sin embargo, en este caso se ha de tener en cuenta que el revestimiento de catalizador de tres vías que pasa a emplearse no contiene platino alguno. Un contenido en platino adicional introducido en este punto contrarrestaría el efecto de ahorro conseguido. Preferiblemente, el revestimiento de catalizador de tres vías no contiene porciones elevadas de materiales acumuladores de oxígeno, en particular ningún óxido mixto de cerio-zirconio adicional. Material acumulador de oxígeno adicional en cantidades mayores repercutiría de manera desventajosa sobre las propiedades de regeneración del catalizador acumulador de óxido de nitrógeno.

60 Un revestimiento catalítico de tres vías adecuado se describe, por ejemplo, en el documento EP-B-1 181 970 de la solicitante, al que se hace con ello referencia.

A partir de las comprensiones y observaciones precedentemente descritas resulta un catalizador acumulador de óxido de nitrógeno de acuerdo con la invención con las características de la reivindicación 1. Este catalizador representa un perfeccionamiento renovado del tipo descrito ya en el documento EP-A-1 317 953 y, en particular, en el documento WO 2005/092481. En relación con ejecuciones preferidas de componentes individuales, en particular de los componentes activos para la oxidación y para la reducción, así como en relación con la producción de la primera capa del catalizador de acuerdo con la invención se hace con ello referencia a estos dos documentos.

Los autores de la invención piensan que la mejora considerable observada de la estabilidad frente al envejecimiento térmica del material acumulador de óxido de nitrógeno se basa en que en un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo, con un contenido en óxido de magnesio que es mayor que 28% en peso y que no sobrepasa 30,3% en peso (- el punto extremo superior del intervalo corresponde a una relación molar de  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,1 : 1-) y, en particular, con el punto extremo superior de este intervalo se encuentra una composición óptima que es casi resistente en relación con los procesos de envejecimiento determinantes en el material acumulador de óxido de nitrógeno.

Así, una sollicitación térmica del material acumulador de óxido de nitrógeno puede provocar, por ejemplo, una reacción entre el componente acumulador de óxido de nitrógeno y el material de soporte, la cual, en función del producto de reacción, puede ser irreversible. Como consecuencia de ello, en los catalizadores acumuladores de óxido de nitrógeno que se dan a conocer en el documento EP-A-1 317 953 se forma cerato de bario y zirconato de bario cuando está presente un compuesto de bario ( $\text{BaO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  o  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) en calidad de componente acumulador de óxido de nitrógeno sobre un óxido mixto de cerio-zirconio. En los materiales acumuladores de óxido de nitrógeno que se describen como preferidos en el documento WO 2005/092481, como consecuencia de la reacción del compuesto de bario con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  libre que está presente en el óxido mixto homogéneo de Mg/Al pobre en óxido de magnesio empleado, se forma aluminato de bario. Con ello, el bario resulta inaccesible para la acumulación de óxidos de nitrógeno en forma de nitrato.

Además, el envenenamiento por parte de óxidos de azufre, los cuales, incluso cuando pase a emplearse un combustible desulfurado, están presentes en trazas en el gas de escape de motores de ciclo Otto hechos funcionar con una mezcla pobre, conduce a la formación de sulfatos con el componente acumulador de óxido de nitrógeno que sólo se pueden descomponer de nuevo y eliminar a temperaturas muy elevadas. Este proceso conduce asimismo a la reducción de la capacidad acumuladora de óxido de nitrógeno. Precisamente por este motivo, en el documento EP 0 945 165 se propone el empleo de una "trampa de azufre" – eventualmente también integrada en el catalizador acumulador de óxido de nitrógeno – que ha de impedir el envenenamiento del material acumulador de óxido de nitrógeno contenido adicionalmente. En calidad de trampa de azufre se adecua según este documento un óxido mixto de  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  con una relación molar de  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  de al menos 1,1 : 1, en particular con  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 > 2 : 1$ .

Los autores de esta invención piensan que mediante el empleo de un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo con un contenido en óxido de magnesio  $x$  con 28% en peso  $< x \leq 30,3\%$  en peso y, en particular, mediante el empleo del óxido con una relación molar de  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,1 : 1 como material de soporte para el componente acumulador de óxido de nitrógeno se pueden conseguir varios efectos. Por una parte, este material no contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  libre alguno, de modo que no puede tener lugar una formación de aluminato inducida térmicamente por falta de educto. Por otra parte, óxidos de azufre eventualmente presentes en el gas de escape quedan ligados en el  $\text{MgO}$  libre eventualmente contenido en los mismos. Al mismo tiempo, mediante el elevado contenido en  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , el cual se ha de comportar químicamente inerte bajo estas condiciones, tiene lugar una excelente estabilización de la superficie activa del material acumulador de óxido de nitrógeno frente a procesos de sinterización térmicamente inducidos. Y además de ello, es superfluo el empleo de otro componente de carácter básico que almacena óxidos de nitrógeno y/u óxidos de azufre. (A diferencia de ello, en las formas de realización dadas a conocer en el documento EP 0 945 165 se describen siempre combinaciones de una trampa de azufre y material acumulador de óxido de nitrógeno).

Conforme a la invención, la composición activa como catalizador acumulador de óxido de nitrógeno, así obtenible, que contiene platino en forma de un componente catalíticamente activo aplicado sobre un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo, con un contenido en óxido de magnesio entre 5 y menos de 28% en peso, referido al peso total del óxido mixto de magnesio-aluminio, en combinación con un material acumulador de óxido de nitrógeno, el cual contiene un componente acumulador de óxido de nitrógeno aplicado sobre un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo con una relación molar de  $\text{MgO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,1 : 1, se aplica en forma de un revestimiento sobre un cuerpo de soporte.

Como cuerpos de soporte se adecuan, en particular, sustratos de flujo cerámicos y metálicos, en particular cuerpos alveolares tal como son habituales para aplicaciones de este tipo y son conocidos en el estado de la técnica. Sin embargo, también pueden utilizarse sustratos para filtros del flujo de pared a base de cordierita, carburo de silicio o

- titanato de aluminio, si al mismo tiempo se ha de resolver el problema de eliminar partículas a partir del gas de escape a purificar. En uno de estos casos, se ha de tener en cuenta una disposición conveniente de las capas en la dirección de flujo del gas de escape. Si el revestimiento inferior que contiene funcionalidades acumuladoras de óxido de nitrógeno se incorpora en la pared del sustrato del filtro entre el canal de entrada y el canal de salida, entonces el revestimiento superior, catalíticamente activo de tres vías, debe aplicarse sobre la pared en los canales de entrada. Por el contrario, si el revestimiento catalíticamente activo de tres vías se incorpora en la pared entre el canal de entrada y el canal de salida, entonces la capa inferior que contiene la funcionalidad acumuladora de óxido de nitrógeno debe aplicarse sobre la pared en los canales de salida.
- En función de la aplicación objetivo, la composición activa como catalizador acumulador de óxido de nitrógeno puede variar en sus ejecuciones preferidas en el revestimiento inferior aplicado directamente sobre el cuerpo de soporte.
- Así, en calidad de componentes acumuladores de óxido de nitrógeno se adecuan óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos, carbonatos o hidrógeno-carbonatos de los metales alcalinos, de los metales alcalinotérreos, del lantano y de los lantanoides (Ce – Lu); se prefieren correspondientes compuestos del sodio, potasio, estroncio, bario y lantano. Se prefiere particularmente el empleo de óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos y carbonatos del estroncio y del bario, así como mezclas de los mismos.
- Típicamente, sobre el óxido mixto de magnesio-aluminio utilizado como material de soporte, se aplica 0,5 a 20% en peso del componente acumulador de óxido de nitrógeno, calculado como óxido y referido al peso total del material acumulador de óxido de nitrógeno resultante. Preferiblemente, el material acumulador de óxido de nitrógeno contiene 5 a 18% en peso, de manera particularmente preferida 12 a 17% en peso de los componentes acumuladores de óxido de nitrógeno, calculados como óxido y referidos al peso total del material acumulador de óxido de nitrógeno.
- El óxido mixto de magnesio-aluminio empleado como material de soporte para el componente acumulador de óxido de nitrógeno, con una relación molar de MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,1 : 1 puede, en formas de realización preferidas, cubrirse con óxido de cerio u óxido de manganeso antes de la aplicación del componente acumulador de óxido de nitrógeno. Para ello, pueden aplicarse procedimientos conocidos en la bibliografía, por ejemplo la impregnación con relleno de los poros del óxido mixto de Mg/Al con la disolución acuosa de un precursor soluble de estos compuestos tal como, por ejemplo, con disolución de nitrato de cerio(III) o disolución de nitrato de manganeso(II), con subsiguiente calcinación. En formas de realización preferidas, el material de soporte contiene, antes de la aplicación del componente acumulador de óxido de nitrógeno, 0,5 a 20% en peso de óxido de cerio u óxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) o mezclas de los mismos, referidos al peso total del material de soporte, de manera particularmente preferida 8 a 15% en peso.
- El revestimiento inferior contiene, de acuerdo con la invención, platino en calidad de componente catalíticamente activo aplicado sobre un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo con un contenido en óxido de magnesio entre 5 y menos de 28% en peso, referido al peso total del óxido mixto de magnesio-aluminio. Preferiblemente, este óxido mixto de magnesio-aluminio contiene, además, 0,5 a 20% en peso de óxidos de las tierras raras, en particular óxido de cerio, referido al peso total del material de soporte, de manera particularmente preferida 8 a 15% en peso.
- Sobre este óxido mixto se soporta típicamente 0,3 a 10% en peso de platino, referido al peso total resultante de platino y material de soporte. Adicionalmente al platino, en formas de realización preferidas se aplican 0,05 a 10% en peso de otro metal noble, elegido del grupo consistente en oro, paladio y rodio, de nuevo referido al peso total resultante de metal noble y material de soporte. Se prefiere particularmente paladio.
- Adicionalmente al componente con contenido en platino y al material acumulador de óxido de nitrógeno, el revestimiento inferior, directamente aplicado sobre el cuerpo de soporte, puede contener componentes que fomentan la reducción de los óxidos de nitrógeno. Como tales se emplea preferiblemente rodio aplicado sobre un material de soporte de gran superficie, en particular óxido de aluminio, pero también son posibles otros componentes con contenido en metales nobles y en metales no nobles de acción similar.
- En función de la aplicación final del catalizador, puede ser necesario crear, ya en la composición del catalizador, premisas para una vigilancia posible de su modo de funcionamiento durante el funcionamiento en marcha (el denominado "On-Board-Diagnostic" OBD – "Diagnóstico a bordo"). Para ello, es necesario que el catalizador contenga determinadas cantidades de un material acumulador de oxígeno activo. Por motivos que se explicarán todavía en lo que sigue, es desventajoso disponer este material acumulador de oxígeno en la capa superior. En formas de realización preferidas, que están previstas para su empleo en vehículos con un OBD, se agrega por lo tanto al revestimiento inferior, además un óxido mixto de cerio/zirconio que puede contener otros metales de tierras raras elegidos del grupo consistente en ytrio, lantano, praseodimio, neodimio, samario y mezclas de los mismos. Este óxido mixto de cerio/zirconio está revestido, para la habilitación de una actividad acumuladora de oxígeno suficiente para este fin, preferiblemente con 0,05 a 5% en peso de rodio o platino, referido al peso total a base de

metal noble y óxido mixto.

5 Sobre el primer revestimiento inferior se aplica, de acuerdo con la invención, otro revestimiento catalíticamente activo de tres vías por toda la longitud del sustrato. Este revestimiento contiene, de acuerdo con la invención, paladio aplicado sobre óxido de aluminio y óxido de bario u óxido de estroncio, pero no platino. Ejecuciones preferidas de revestimientos de este tipo y su producción se dan a conocer en el documento EP-B-1 181 970, al que con ello se hace referencia.

10 Para su uso como catalizador acumulador de óxido de nitrógeno cercano al motor es además ventajoso, como ya se ha mencionado, que la segunda capa no contenga materiales acumuladores de oxígeno, en particular ningún óxido mixto de cerio-zirconio. Si en esta segunda capa superior está contenido material acumulador de oxígeno adicional en grandes cantidades, entonces debe primeramente reducirse el oxígeno almacenado en él durante fases de funcionamiento pobres al comienzo de las fases ricas durante las cuales debe regenerarse verdaderamente el acumulador de óxido de nitrógeno situado por debajo. Antes de que un acumulador de oxígeno presente en la capa superior no haya sido "eliminado" y se haya reducido por completo del mismo el oxígeno, componentes del gas de escape reductores no acceden en cantidad suficiente a la capa inferior hacia el acumulador de óxido de nitrógeno, de modo que los óxidos de nitrógeno desorbidos a partir del mismo no pueden ser reducidos en principio. Esta demora hasta la regeneración verdadera del acumulador de óxido de nitrógeno condiciona una prolongación de la fase de la mezcla rica y provoca en el vehículo, por consiguiente, un consumo adicional indeseado de combustible.

20 El revestimiento catalítico de tres vías superior coopera entonces de manera particularmente bien en la estabilidad mejorada de la temperatura del catalizador, si la incorporación del paladio y su fijación sobre el material de soporte óxido de aluminio con hidróxido de bario o hidróxido de estroncio tiene lugar como agente de precipitación. Una vía de preparación preferida para una suspensión de revestimiento para la aplicación de la segunda capa en el catalizador de acuerdo con la invención se describe en el documento EP-B-1 181 970.

30 Según el mismo, para la preparación de la suspensión de revestimiento se procede como sigue: óxido de aluminio e hidróxido de bario o estroncio hidratado se suspenden en agua, desprendiéndose hidróxido de bario o de estroncio y conduciendo al desplazamiento del valor del pH de la suspensión al intervalo básico. Después de ello, se aporta a la suspensión bajo constante agitación, mediante inyección capilar, una disolución acuosa de un precursor de carácter ácido de paladio, preferiblemente nitrato de paladio, es decir, nitrato de paladio se inyecta con ayuda de capilares, cuyos orificios terminan por debajo de la superficie de la suspensión. Al mismo tiempo, la suspensión se agita intensamente con el fin de garantizar una distribución lo más rápida y homogénea posible del nitrato de paladio en la suspensión. Después de finalizada la adición de nitrato de paladio, la suspensión se continúa agitando todavía durante un tiempo con el fin de posibilitar la fijación de paladio y bario en contacto íntimo entre sí sobre la superficie del óxido de aluminio. Mediante la adición de la disolución ácida de nitrato de paladio, el valor del pH de la suspensión se desplaza al intervalo neutro. La suspensión resultante puede emplearse, según procedimientos conocidos, directamente para el revestimiento del cuerpo de soporte ya revestido con la primera capa inferior.

40 Esta vía de preparación conduce a que en las formas de realización particularmente preferidas resultantes del catalizador de acuerdo con la invención se separen en la segunda capa óxido de bario u óxido de estroncio y paladio conjuntamente sobre el material de soporte óxido de aluminio. Además, el tamaño medio de partículas de los cristallitos de paladio en el revestimiento producido de este modo oscila entre 3 y 7 nm.

45 Con el fin de aumentar adicionalmente la estabilidad frente al envejecimiento del catalizador, los óxidos de gran superficie previstos como materiales de soporte para componentes activos (metales nobles; componente acumulador de óxido de nitrógeno) pueden emplearse en una forma estable a alta temperatura. Óxidos estables a alta temperatura de este tipo se diferencian de los materiales estándares de gran superficie la mayoría de las veces debido a que están provistos de un material de dotación que estabiliza la estructura cristalina. Por ejemplo, la estabilidad de la temperatura de óxido de aluminio se incrementa significativamente mediante la dotación con 1 a 10% en peso de sesquióxido de tierras raras (preferiblemente  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Materiales correspondientes se describen en la bibliografía con detalle y son bien conocidos por el experto en la materia.

55 El catalizador de acuerdo con la invención, descrito precedentemente con sus formas de realización preferidas, se adecua, en virtud de su estabilidad frente al envejecimiento extraordinariamente elevada y de la funcionalidad combinada intrínseca, como catalizador acumulador de óxido de nitrógeno y catalizador de tres vías, en particular para su empleo cercano al motor para la purificación de los gases de escape de ciclo Otto con inyección directa de la gasolina que son hechos funcionar predominantemente con una mezcla pobre de aire/combustible.

60 Dado que en la posición cercana al motor sólo hay disponible, con frecuencia, espacio para catalizadores más pequeños, cuya capacidad de rendimiento no es suficiente bajo determinadas circunstancias, en particular en el caso de motores de gran volumen y, además, deben eliminarse, junto al monóxido de carbono, hidrocarburos residuales y

óxidos de nitrógeno, eventualmente otros componentes de emisión brutos tales como, por ejemplo, partículas, puede ser de ayuda y, por consiguiente, preferida, la combinación con otros grupos de purificación del gas de escape.

5 Así, por ejemplo, la disposición adicional en el lado de salida de un filtro de partículas conduce a un efecto de purificación mejorado. En este caso, el filtro de partículas puede no estar revestido o puede contener un revestimiento catalíticamente activo. Particularmente preferidos son filtros de partículas que contienen un revestimiento catalíticamente activo para la oxidación, un revestimiento con material acumulador de óxido de nitrógeno o un revestimiento catalíticamente activo de SCR.

10 Además de ello, puede ser ventajosa la disposición en el lado de salida de otro catalizador para la separación de óxidos de nitrógeno. En este caso, se puede tratar de un catalizador SCR o de un catalizador acumulador de óxido de nitrógeno. En el caso de utilizar un catalizador SCR, el agente reductor requerido para la reacción de SCR puede ser generado durante fases de funcionamiento ricas más prolongadas a través del catalizador de acuerdo con la invención cercano al motor. Eventualmente, también puede ser ventajosa la disposición de un dispositivo para la  
15 incorporación de agente reductor en el sistema de gas de escape delante de la entrada en el catalizador SCR y, por consiguiente, entre el catalizador cercano al motor de acuerdo con la invención y el catalizador SCR.

La invención se explica en lo que sigue con ayuda de un ejemplo de realización. En él muestra:

20 **Figura 1:** Comparación de la capacidad acumuladora de NO<sub>x</sub> de un catalizador K de acuerdo con la invención y de un catalizador VK según el estado conocido de la técnica a una temperatura del gas de escape de 350°C, después de envejecimiento térmico a 950°C al aire durante un tiempo de 24 horas.

### 25 **Ejemplo Comparativo 1:**

Se fabricó un catalizador en el sentido del documento WO 2005/092481. Para ello, un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo con una relación ponderal de los componentes oxídicos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MgO = 80 : 20 se dotó primeramente con óxido de cerio mediante impregnación con nitrato de cerio y subsiguiente calcinación. En el  
30 material de soporte dotado, los componentes oxídicos se encontraban con la siguiente relación ponderal entre sí:



150,4 g del material de soporte final se impregnaron con una disolución acuosa de ácido hexahidroxoplatínico (H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>) disuelto en etanolamina, se secaron y se calcinaron a 500°C al aire, de modo que contenía 2,4 g de platino.  
35

62,5 g del mismo material de soporte se impregnaron, para la producción de material acumulador de NO<sub>x</sub>, con acetato de bario y, a continuación, se calcinaron a 500°C durante un tiempo de 2 horas. El material acumulador de NO<sub>x</sub> final contenía 12,5 g de bario, calculado como óxido.  
40

Para la producción de otro material acumulador de NO<sub>x</sub> conforme al documento EP 1 317 953 se impregnaron con acetato de bario 65,3 g de un óxido mixto de cerio/zirconio homogéneo y dotado con sesquióxido de lantano (CeO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 86 : 10 : 4) se secaron y, a continuación, se calcinaron a 500°C durante un tiempo de 2 horas. El material acumulador de NO<sub>x</sub> final contenía 13,01 g de bario, calculado como óxido.  
45

Además, se preparó todavía un polvo con contenido en rodio mediante impregnación de 7,7 g con 4% en peso de óxido de aluminio estabilizado con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una disolución de nitrato de rodio con ácido nítrico, secado y subsiguiente calcinación a 500°C durante un tiempo de 2 horas. El polvo final contenía 0,29 g de rodio.  
50

Los polvos finales se suspendieron en agua junto con 5 g de MgO en calidad de disolución de acetato de magnesio y 0,82 g de paladio en calidad de disolución de nitrato de paladio. La suspensión se molió hasta un tamaño de partículas de 3 a 5 μm (d<sub>50</sub>) y se aplicaron mediante procedimiento de inmersión sobre un cuerpo alveolar usual en el comercio a base de cordierita con 62 celdillas por centímetro cuadrado. El cuerpo alveolar revestido de este modo se secó en el armario de secado a 120°C y, a continuación, se calcinó a 500°C durante un tiempo de 2 horas.  
55

### **Ejemplo:**

Para la producción de un catalizador de acuerdo con la invención se dotó con óxido de cerio de nuevo primeramente un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo con una relación ponderal de los componentes oxídicos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MgO = 80 : 20 mediante impregnación con nitrato de cerio y subsiguiente calcinación. En el material de soporte dotado, los componentes oxídicos se encontraban con la siguiente relación ponderal entre sí:

## ES 2 383 503 T3



5 65,15 g del material de soporte final se impregnaron con una disolución acuosa de ácido hexahidroxoplatínico ( $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ) disuelto en etanolamina, se secaron y se calcinaron a 500°C al aire, de modo que contenía 1,06 g de platino.

10 Para la producción de un material acumulador de  $\text{NO}_x$  se dotó con óxido de cerio un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo que contenía 30,3% en peso de MgO (correspondiente a una relación molar de  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,1 : 1) mediante impregnación con nitrato de cerio y subsiguiente calcinación. En el material de soporte dotado resultante, los componentes oxídicos se encontraban con la siguiente relación ponderal entre sí:



15 108,3 g del material de soporte final se impregnaron con disolución acuosa de acetato de bario y, a continuación, se calcinaron a 500°C durante un tiempo de 2 horas. El material acumulador de  $\text{NO}_x$  final contenía 21,7 g de bario, calculado como óxido.

20 Además, se preparó todavía un polvo con contenido en rodio mediante impregnación de 3 g con 4% en peso de óxido de aluminio estabilizado con  $\text{La}_2\text{O}_3$  con una disolución de nitrato de rodio con ácido nítrico, secado y subsiguiente calcinación a 500°C durante un tiempo de 2 horas. El polvo final contenía 0,12 g de rodio.

25 Los polvos finales se suspendieron en agua junto con 3 g de MgO en calidad de disolución de acetato de magnesio y 0,106 g de paladio en calidad de disolución de nitrato de paladio. La suspensión se molió hasta un tamaño de partículas de 3 a 5  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ) y se aplicaron mediante un procedimiento de inmersión sobre un cuerpo alveolar usual en el comercio a base de cordierita con 62 celdillas por centímetro cuadrado. El cuerpo alveolar revestido se secó en el armario de secado a 120°C y, a continuación, se calcinó a 500°C durante un tiempo de 2 horas.

30 Sobre los cuerpos alveolares revestidos, producidos de este modo, se aplicó además un segundo revestimiento. Para ello, se preparó primeramente una suspensión acuosa de revestimiento que contenía 85,18 g de un óxido de aluminio estabilizado con 3% en peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 8 g de bario, calculado como óxido, en forma de hidróxido de bario octahidrato y 2,83 g de paladio en forma de nitrato de paladio. Esta suspensión de revestimiento se molió asimismo hasta un tamaño de partículas de 3 a 5  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ) y se aplicó sobre el cuerpo alveolar ya revestido de manera sencilla mediante procesos de inmersión habituales. Tuvo lugar un secado renovado a 120°C en el armario de secado, seguido de una calcinación al aire a 500°C durante un tiempo de 2 horas.

40 El catalizador de acuerdo con la invención producido en el ejemplo presentaba, con respecto al catalizador según el estado conocido de la técnica del Ejemplo Comparativo 1, costes reducidos de metales nobles. El ahorro en costes se encontraba – según los precios de los metales nobles actualmente en vigor – en torno a 30 € por litro de volumen de catalizador.

### **Ejemplo Comparativo 2:**

45 Se produjo otro catalizador comparativo que se diferenciaba del catalizador de acuerdo con la invención únicamente en que para la producción del material del material acumulador de  $\text{NO}_x$  se empleó un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo con una relación ponderal de los componentes oxídicos  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 80 : 20$  que fue dotado con óxido de cerio mediante impregnación con nitrato de cerio y subsiguiente calcinación. Para la producción del material acumulador de  $\text{NO}_x$  se empleó por lo tanto de nuevo un material de soporte en el que los componentes oxídicos se encontraban con la siguiente relación ponderal entre sí:

50



55 Por lo demás, la producción del catalizador comparativo tuvo lugar en plena coincidencia con el modo de proceder explicado en el Ejemplo.

De los cuerpos alveolares revestidos producidos en el Ejemplo y en los Ejemplos Comparativos se tomaron piezas de ensayo en forma de núcleos con un diámetro de 25,4 mm y una longitud de 76,2 mm.

60 Estos núcleos (VK1 = núcleo del catalizador producido en el Ejemplo Comparativo 1 según el estado conocido de la técnica; VK2 = núcleo del catalizador comparativo producido en el Ejemplo Comparativo 2; K = núcleo del catalizador de acuerdo con la invención producido en el Ejemplo) fueron tratados térmicamente en una estufa al aire a 950°C durante un tiempo de 24 horas y, por consiguiente, fueron expuestos a un envejecimiento térmico sintético. A



continuación, las piezas de ensayo se examinaron en una instalación de gas modelo de laboratorio.

**Condiciones del ensayo:**

5 En una instalación de gas modelo de laboratorio se determinó la capacidad acumuladora de óxido de nitrógeno de las piezas de ensayo térmicamente pre-tratadas (“envejecidas”) VK 1 (catalizador según el estado conocido de la técnica del Ejemplo Comparativo 1), VK 2 (catalizador comparativo del Ejemplo Comparativo 2) y K (catalizador de acuerdo con la invención del Ejemplo). Para ello, las piezas de ensayo se incorporaron sucesivamente en el reactor de la instalación de gas modelo y se sometieron al siguiente proceso de ensayo en cuatro etapas:

10 1. Calentamiento hasta 550°C con una tasa de caldeo de 60° por minuto bajo composiciones de gas de escape ricas y pobres, periódicamente alternantes (ciclos ricos/pobres) sin NO<sub>x</sub> con una sollicitación del catalizador GHSV de 30.000 h<sup>-1</sup>;

15 2. Calentamiento del catalizador hasta 550°C bajo composiciones de gas de escape ricas y pobres, periódicamente alternantes (ciclos ricos/pobres) sin NO<sub>x</sub> con una sollicitación del catalizador GHSV de 30.000 h<sup>-1</sup>;

en las etapas 1.) y 2.) se ajustaron las siguientes composiciones de gas de escape:

Componente en:	Funcionamiento pobre	Funcionamiento rico
CO [% en vol]	0	4
H <sub>2</sub> [% en vol]	0	1,3
O <sub>2</sub> [% en vol]	8	0
NO [V ppm]	0	0
CO <sub>2</sub> [V ppm]	10	10
H <sub>2</sub> O [% en vol]	10	10
<b>Tiempo [s]</b>	<b>80</b>	<b>10</b>

20 3.- Enfriamiento del catalizador bajo nitrógeno hasta una temperatura de 350°C con una rampa de temperaturas de 40° por minuto con una sollicitación del catalizador de 30.000 h<sup>-1</sup>;

25 4. Carga del catalizador con óxidos de nitrógeno hasta la saturación completa en el gas de escape pobre a una sollicitación del catalizador GHSV de 30.000 h<sup>-1</sup> a lo largo de un espacio de tiempo de 40 minutos; en este caso se ajustó la siguiente composición del gas de escape:

Componente en:	Funcionamiento pobre
CO [% en vol]	0
H <sub>2</sub> [% en vol]	0
O <sub>2</sub> [% en vol]	8
NO [V ppm]	500
CO <sub>2</sub> [V ppm]	10
H <sub>2</sub> O [% en vol]	10

30 Después de recorrer la cuarta etapa del proceso de ensayo, la capacidad acumuladora de óxido de nitrógeno de las piezas de ensayo a partir de las concentraciones de óxido de nitrógeno ajustadas durante la cuarta etapa antes del catalizador y medidas después del catalizador en el gas de escape se calculó como sigue:

$$m(NO_x) = \int_{t=0 \text{ min}}^{t=40 \text{ min}} \frac{(c^{EIN}(NO_x) - c^{AUS}(NO_x)) \cdot \dot{V} \cdot M_{NO_2}}{V_m \cdot V_{Kat}}$$

En ella significan:

- 35 m(NO<sub>x</sub>) la cantidad de NO<sub>x</sub> acumulada en el catalizador en gramos por litro en volumen de catalizador [g/L]  
 c<sup>EIN</sup>(NO<sub>x</sub>) la concentración NO<sub>x</sub> en el gas de escape delante de la entrada del catalizador  
 c<sup>AUS</sup>(NO<sub>x</sub>) la concentración de NO<sub>x</sub> en el gas de escape detrás de la salida del catalizador  
 $\dot{V}$  la corriente en volumen del gas de escape ajustada  
 40 M<sub>NO<sub>2</sub></sub> la masa molar de NO<sub>2</sub>  
 V<sub>m</sub> el volumen molar

$V_{cat}$  el volumen de la pieza de ensayo de catalizador.

El resultado de estas investigaciones se representa en la Figura 1.

5 La Figura 1 muestra la capacidad acumuladora de  $NO_x$  del catalizador K de acuerdo con la invención en comparación con VK1, el catalizador según el estado conocido de la técnica del Ejemplo Comparativo 1 y en comparación con un catalizador comparativo VK2, el cual se diferencia del catalizador de acuerdo con la invención únicamente en que el componente acumulador está aplicado sobre un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo con una relación molar de MgO a  $Al_2O_3$  que es menor que 1,1 : 1. Las capacidades acumuladoras de  $NO_x$  mostradas se observaron a una temperatura del gas de escape de 350°C, después de haber sido previamente  
10 tratados térmicamente ("envejecidos") los catalizadores a 950°C al aire durante un tiempo de 24 horas. El catalizador de acuerdo con la invención muestra después del envejecimiento una capacidad acumuladora de óxido de nitrógeno casi el doble de alta que el catalizador VK1 según el estado conocido de la técnica y, por consiguiente, un deterioro térmico claramente menor. En este caso, el catalizador de acuerdo con la invención presenta costes de metales nobles considerablemente menores por litro de volumen de catalizador.  
15

El catalizador K de acuerdo con la invención muestra también una capacidad acumuladora de  $NO_x$  considerablemente mejor que el catalizador comparativo VK 2, en el que únicamente se empleó un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo como soporte para el componente acumulador de óxido de nitrógeno. Este resultado  
20 confirma que la mejora de la estabilidad frente al envejecimiento observada en el catalizador de acuerdo con la invención se determina de forma decisiva por la elección del óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo el cual se emplea como material de soporte para el componente acumulador de  $NO_x$ . Se confirma, además, que la mejora observada de la estabilidad frente al envejecimiento que posibilitan los ahorros en metales nobles descritos no se puede obtener mediante una simple combinación de un revestimiento acumulador de óxido de nitrógeno conforme al  
25 documento EP 1 317 953 o conforme al documento WO 2005/092481 con un revestimiento catalíticamente activo de tres vías habitual conforme al documento EP 1 181 970.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno a base de al menos dos revestimientos catalíticamente activos sobre un cuerpo de soporte, en donde el revestimiento inferior, directamente aplicado sobre el cuerpo de soporte, contiene platino en calidad de componente catalíticamente activo aplicado sobre un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo con un contenido en óxido de magnesio entre 5 y menos de 28% en peso, referido al peso total del óxido mixto de magnesio-aluminio, en combinación con un material acumulador de óxido de nitrógeno, y en donde la segunda capa aplicada sobre la anterior contiene paladio aplicado sobre óxido de aluminio y óxido de bario u óxido de estroncio, pero no platino, caracterizado porque el material acumulador de óxido de nitrógeno contiene un componente acumulador de óxido de nitrógeno aplicado sobre un óxido mixto de magnesio-aluminio homogéneo con una relación molar de MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,1 : 1.
- 10 2.- Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno según la reivindicación 1, caracterizado porque la segunda capa no contiene materiales acumuladores de oxígeno, en particular ningún óxido mixto de cerio-zirconio.
- 15 3.- Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la segunda capa están segregados, óxido de bario u óxido de estroncio y paladio conjuntamente sobre el material de soporte óxido de aluminio.
- 20 4.- Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en calidad de componente acumulador de óxido de nitrógeno están contenidos óxidos, hidróxidos, óxido-hidróxidos y carbonatos del estroncio o bario, o mezclas de los mismos.
- 25 5.- Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno según la reivindicación 4, caracterizado porque el óxido mixto de magnesio-aluminio empleado como material de soporte para el componente acumulador de óxido de nitrógeno con una relación molar de MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,1 : 1 contiene, además, 0,5 a 20% en peso de óxido de cerio u óxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) o mezclas de los mismos, referido al peso total de este material de soporte.
- 30 6.- Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque el óxido mixto de magnesio-aluminio empleado como material de soporte para platino contiene, además, 0,5 a 20% en peso de óxido de cerio, referido al peso total de este material de soporte.
- 35 7.- Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno según la reivindicación 6, caracterizado porque sobre el óxido mixto de magnesio-aluminio empleado como material de soporte para platino está aplicado adicionalmente 0,05 a 10% en peso de otro metal noble elegido del grupo consistente en oro, paladio y rodio, referido al peso total resultante de metal noble y de este material de soporte.
- 40 8.- Catalizador acumulador de óxido de nitrógeno según la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento inferior aplicado directamente sobre el cuerpo de soporte contiene adicionalmente un óxido mixto de cerio/zirconio revestido con 0,05 a 5% en peso de rodio o platino, el cual puede contener otros metales de tierras raras elegidos del grupo consistente en ytrio, lantano, praseodimio, neodimio, samario y mezclas de los mismos, estando referido el dato en contenido al peso total a base de metal noble y de este óxido mixto de cerio/zirconio.
- 45 9.- Procedimiento para la purificación de los gases de escape de motores de ciclo Otto con inyección directa de gasolina, que son hechos funcionar predominantemente con una mezcla pobre de aire/combustible, mediante puesta en contacto de los gases de escape con un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 8 que está dispuesto en una posición cercana al motor.
- 50 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que en el lado de salida con relación a un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 8 está dispuesto un filtro de partículas no revestido o un filtro de partículas con contenido en un revestimiento catalíticamente activo.
- 55 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que en el que el lado de salida con relación a un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 8 está dispuesto un catalizador SCR así como, delante de la entrada en el catalizador SCR está dispuesto eventualmente un dispositivo para la incorporación de un agente reductor en el sistema de gas de escape.
- 60 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que en el lado de salida con relación a un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 8 está dispuesto un catalizador acumulador de óxido de nitrógeno.

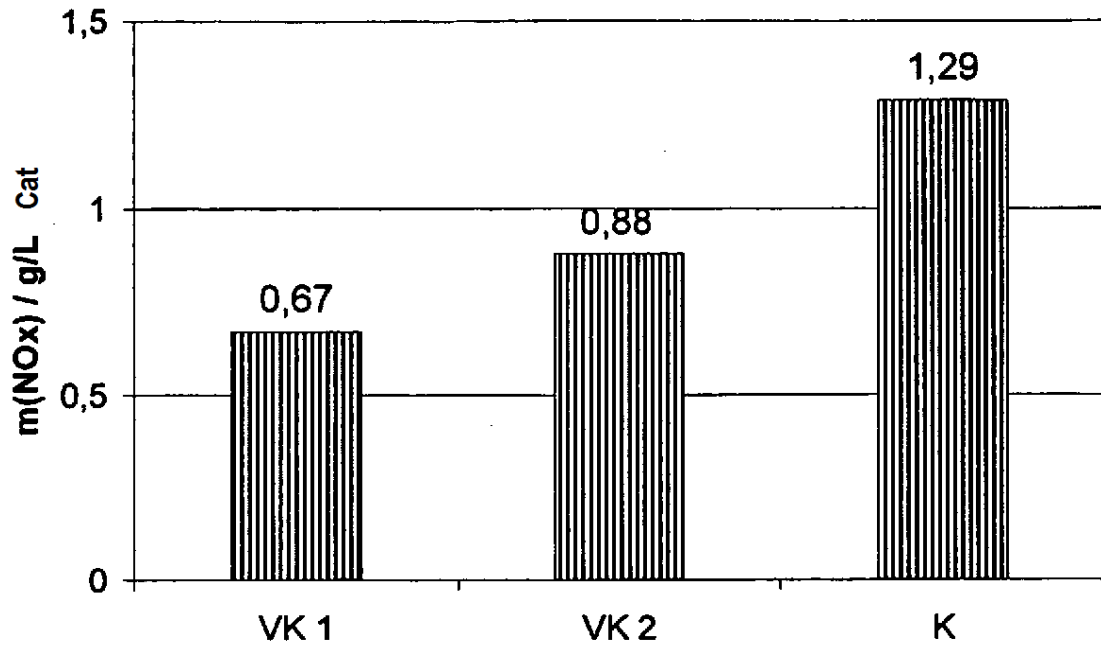


Figura 1