

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 499**

51 Int. Cl.:

**B01J 37/00** (2006.01)

**B01J 23/10** (2006.01)

**B01J 23/63** (2006.01)

**B01D 53/94** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2007 E 07854809 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2104567**

54 Título: **Método para preparación de un material de almacenamiento de NOx**

30 Prioridad:

**29.11.2006 US 564494**

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

**05.05.2014**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)  
100 Park Avenue  
Florham Park, NJ 07932 , US**

72 Inventor/es:

**HILGENDORFF, MARCUS;  
ROTH, STANLEY A. y  
STIEBELS, SUSANNE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 458 499 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

Método para preparación de un material de almacenamiento de NO<sub>x</sub>

Campo técnico

- 5 Las realizaciones de la invención se relacionan con métodos para la manufactura de materiales para almacenamiento de óxido de nitrógeno. Más particularmente, las realizaciones de la invención son pertinentes a métodos para preparar materiales para almacenamiento de NO<sub>x</sub> que son resistentes al envejecimiento térmico. Los materiales para almacenamiento de óxido de nitrógeno pueden ser parte de una trampa catalítica utilizada para tratar corrientes de gas de salida, especialmente aquellos que emanan de motores que utilizan como combustible gasolina o diesel.
- 10 Técnica antecedente
- 15 La emisión de óxidos de nitrógeno ("NO<sub>x</sub>") a partir de motores de quema limpia (descritos más adelante) deben ser reducidos con el fin de satisfacer los estándares de regulación de emisiones. Los catalizadores para automotores de conversión convencional en tres vías ("TWC") son adecuados para disminuir los contaminantes de NO<sub>x</sub>, monóxido de carbono ("CO") e hidrocarburos ("HC") en la salida de motores operados en o cerca de condiciones aire/combustibles estequiométricas. La proporción precisa de aire a combustible que da como resultado las condiciones estequiométricas varía con las proporciones relativas de carbono e hidrógeno en el combustible. Una relación aire a combustible ("A/F") de 14.65:1 (peso de aire a peso de combustible) es la relación estequiométrica correspondiente a la combustión de un combustible de hidrocarburo, tal como gasolina, con un formula promedio CH<sub>1.88</sub>. El símbolo  $\lambda$  se utiliza así para representar el resultado de dividir una relación particular A/F por la relación estequiométrica A/F para un combustible dado, de tal manera que;  $\lambda = 1$  es una mezcla estequiométrica,  $\lambda > 1$  es una mezcla inclinada hacia combustible y  $\lambda < 1$  es una mezcla rica en combustible.
- 20 Los motores, especialmente los motores alimentados por gasolina para ser usados en automóviles para pasajeros y similares, están siendo diseñados para operar bajo condiciones de inclinación como una medida de economía de combustible. Tales motores futuros se denominan como "motores de quema inclinada". Esto es, la relación de aire a combustible en las mezclas de combustión suministrada a tales motores se mantiene considerablemente por encima de la relación estequiométrica (por ejemplo en una relación en peso de aire a combustible de 18:1) de tal manera que los gases salientes resultantes están "inclinados", esto es, los gases de salida son relativamente altos en contenido de oxígeno. Aunque los motores de quema inclinada proveen economía de combustible potenciada, tiene la desventaja que los catalizadores TWC convencionales no son efectivos para reducir la emisiones de NO<sub>x</sub> de tales
- 25 motores por el oxígeno excesivo en la salida. Intentos para superar este problema han incluido motores de operación de quema inclinada con periodos breves de operación rica en combustible (los motores que operan de esta manera se denominan algunas veces como "motores de quema inclinada parcial"). La salida de tales motores se trata con un sorbente catalizador/NO<sub>x</sub> el cual almacena el NO<sub>x</sub> durante periodos de operación inclinada (rica en oxígeno), y libera el NO<sub>x</sub> almacenado durante los periodos de operación ricos (ricos en combustibles). Durante los
- 30 periodos de operación rica (o estequiométrica), el componente catalizador del sorbente catalizador/NO<sub>x</sub> promueve la reducción de NO<sub>x</sub> a nitrógeno por reacción del NO<sub>x</sub> (incluyendo el NO<sub>x</sub> liberado del sorbente de NO<sub>x</sub>) con HC, CO y/o hidrógeno presentes en la salida.
- 35 Los motores diesel proveen mejor economía de combustible que los motores a gasolina y normalmente operan el 100% del tiempo bajo condiciones de inclinación, donde la reducción del NO<sub>x</sub> es difícil debido a la presencia de oxígeno en exceso. En este caso, el sorbente catalizador/NO<sub>x</sub> es efectivo para almacenar NO<sub>x</sub>. Como sucede en el caso de la aplicación de quema inclinada parcial de gasolina, después del modo de almacenamiento de NO<sub>x</sub>, debe utilizarse una condición rica transiente para liberar/reducir el NO<sub>x</sub> almacenado a nitrógeno. En el caso del motor diesel, esta condición de reducción transiente requerirá una calibración única del motor o inyección de un combustible diesel en la salida para crear el ambiente reductor siguiente.
- 40 Los componentes de almacenamiento de NO<sub>x</sub> (sorbentes) que incluyen óxidos de metales alcalinotérreos, tales como óxido de Mg, Ca, Sr y Ba, óxidos de metales alcalinos tales como óxidos de Li, Na, K, Rb y Cs, y óxidos de metales de tierras raras tales como óxidos de Ce, La, Pr y Nd en combinación con catalizadores de metales preciosos tales como platino disperso sobre un soporte de alúmina han sido usados en la purificación de gas de salida de un motor de combustión interna. Para el almacenamiento del NO<sub>x</sub>, se prefiere usualmente la baria porque
- 45 forma nitratos que inclinan la operación del motor y libera los nitratos de manera relativamente fácil, bajo condiciones de riqueza. Sin embargo, los catalizadores que utilizan la baria para el almacenamiento de NO<sub>x</sub> exhiben un problema en la aplicación práctica, particularmente cuando los catalizadores están envejecidos por exposición a altas temperaturas y condiciones de operación inclinadas. Después de tal exposición, tales catalizadores muestran un descenso marcado en la actividad catalítica para la reducción de NO<sub>x</sub>, particularmente a baja temperatura (200 a 350°C) y condiciones a operación a alta temperatura (450°C a 600°C). Además, los absorbentes de NO<sub>x</sub> que incluyen baria sufren de la desventaja de que cuando se exponen a temperaturas por encima de 450°C en la presencia de CO<sub>2</sub>, se forma carbonato de bario, el cual se hace más estable que el nitrato de bario. Adicionalmente,
- 50
- 55

el bario tiende a sinterizarse para formar compuestos complejos con materiales de soporte, lo cual lleva a la pérdida de la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub>.

- 5 Se ha reportado materiales de almacenamiento de NO<sub>x</sub> que comprenden bario fijado a partículas de ceria, y estos materiales de NO<sub>x</sub> han exhibido propiedades de envejecimiento térmico mejoradas en comparación con materiales catalizadores descritos anteriormente. Milt et al., en *Catalysis Communications* 2007, 8, 765-769, por ejemplo, se refieren a un catalizador de Ba, K/CeO<sub>2</sub> el cual es empleado para el atrapamiento de NO<sub>x</sub> y combustión de hollín. Eberhardt et al., en *Topics in Catalysis* 2004, Vols. 30/31, 135-142, por otro lado, informa sobre el comportamiento de envejecimiento a altas temperaturas acopladas con atmósfera oxidante de sistemas de almacenamiento modelo de NO<sub>x</sub> tales como Ba/CeO<sub>2</sub>.
- 10 A pesar de estas mejoras, hay una necesidad vigente para mejorar el rendimiento de los materiales para almacenamiento de NO<sub>x</sub>, particularmente la capacidad de estos materiales para operar a lo largo de un amplio rango de temperatura y para operar efectivamente después de exposición a alta temperatura. También es deseable mejorar la cinética de la oxidación de NO<sub>x</sub> (requerida en el avance del almacenamiento de NO<sub>x</sub>) y la cinética de reducción de NO<sub>x</sub> (requerida después de la liberación de NO<sub>x</sub>). Así, existe una necesidad para proveer materiales de almacenamiento mejorados para NO<sub>x</sub> y métodos para su manufactura.
- 15

#### Resumen

Aspectos de la invención incluyen métodos para manufacturar materiales para almacenamiento de óxido de nitrógeno y trampas catalíticas para la disminución de los óxidos de nitrógeno.

- 20 Una realización se relaciona con un método para preparar un material para almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende mezclar una solución de bario con partículas de ceria, secar por aspersión las partículas, calentar las partículas secadas por aspersión, mezclar las partículas compuestas con un catalizador soportado sobre un metal precioso y recubrir con la mezcla en pasta de partículas un sustrato.

#### Breve descripción de los dibujos

- 25 La figura 1 es una gráfica que muestra la eficiencia en la conversión de óxido de nitrógeno de un catalizador de acuerdo con una realización de la invención y un catalizador de referencia comparativo;

La figura 2 es una gráfica que compara la capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno de diversos catalizadores;

La figura 3 es una gráfica que compara la capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno de catalizadores;

La figura 4 es una gráfica que compara la capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno de dos catalizadores;

- 30 La figura 5 es una gráfica que compara la capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno de dos catalizadores; y

La figura 6 es una imagen SEM de un material compuesto de BaCO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> secado por aspersión y calcinado.

#### Descripción detallada

- 35 En una realización de la invención, se proveen métodos para manufacturar materiales para almacenamiento de NO<sub>x</sub> y trampas catalíticas que incluyen estos materiales de almacenamiento. De acuerdo con una o más realizaciones, la trampa catalítica comprende un material de trampa catalítico que incluye un componente catalítico efectivo para promover la reducción de NO<sub>x</sub> bajo condiciones estequiométricas o de riqueza soportados sobre un óxido de metal refractario y un material de almacenamiento para NO<sub>x</sub> efectivo para absorber el NO<sub>x</sub> bajo condiciones de inclinación y de sorber y reducir el NO<sub>x</sub> a nitrógeno bajo condiciones estequiométricas o de riqueza, comprendiendo el material para almacenamiento de NO<sub>x</sub> partículas secadas por aspersión de ceria que tienen carbonato de tierras alcalinas, por ejemplo, carbonato de bario, soportados sobre partículas de ceria, estando dispuesto el material de trampa catalítico sobre un miembro portador refractario.
- 40

- 45 El soporte de óxido de metal refractario de la trampa catalítica puede ser poroso en su naturaleza y tiene un área superficial alta tal como la alúmina, por ejemplo, gamma-alúmina. Otros materiales de soporte adecuados incluyen titania, titania-alúmina, zirconia, zirconia-alúmina, baria-alúmina, lantana-alúmina, lantana-zirconia-alúmina, titania-zirconia y mezclas de los mismos. De manera deseable, el soporte de óxido metálico refractario tendrá un área superficial de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 350 m<sup>2</sup>/g, y más particularmente entre aproximadamente 100 y 200 m<sup>2</sup>/g. Típicamente, el soporte estará presente sobre el sustrato recubierto en la cantidad de aproximadamente 1.5 hasta aproximadamente 0.4 g/cm<sup>3</sup> (7.0 g/pulgada<sup>3</sup>), por ejemplo entre
- 50 aproximadamente 0.2 y 0.4 g/cm<sup>3</sup> (3 y 6 g/pulgada<sup>3</sup>). Un material de soporte adecuado para el metal precioso es

alúmina, el cual puede ser dopado con uno o más otros materiales. Una alúmina que tiene un área superficial BET de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g y dopada con 10% - 30% de ZrO<sub>2</sub> y 1% - 4% de LaO provee buenos resultados.

5 En una o más realizaciones de la presente invención el componente catalítico comprende preferiblemente un componente de metal precioso, esto es, un componente metálico del grupo del platino. Componentes metálicos preciosos adecuados incluyen platino, paladio, rodio y mezclas de los mismos. El componente catalítico típicamente estará presente en una cantidad de 0.7 a 7.1 g/l (aproximadamente 20 hasta aproximadamente 200 g/pie<sup>3</sup>), más específicamente 2.1 a 4.2 g/l (aproximadamente 60 a 120 g/pie<sup>3</sup>).

10 El material para almacenamiento de NO<sub>x</sub> empleado en la trampa catalítica de acuerdo con las realizaciones de la presente invención comprende un material de almacenamiento para NO<sub>x</sub> secado por aspersión que comprende BaCO<sub>3</sub> soportado sobre partículas de CeO<sub>2</sub>.

En una o más realizaciones, la trampa catalítica está dispuesta sobre un miembro portador refractario. Ejemplos de tales sustratos incluyen, por ejemplo, acero inoxidable, titanio, zirconato de aluminio, titanato de aluminio, fosfato de aluminio, cordierita, mulita y corundum. El miembro portador puede ser empleado como una estructura de colmena monolítica, fibras entorchadas, láminas corrugadas, materiales en capas, etc.

15 Los varios componentes del material de trampa catalítico pueden ser aplicados al miembro portador refractario, esto es, el sustrato, como una mezcla de dos o más componentes o como componentes individuales en etapas secuenciales de manera que será evidente para los experimentados en la técnica de la manufactura de catalizadores. Un método típico para manufacturar la trampa catalítica de la presente invención es proveer el material de la trampa catalítica como un recubrimiento o capa de protección sobre las paredes de paso de flujo de gas de un miembro portador adecuado. Esto puede ser logrado impregnando el material de soporte de óxido metálico refractario en partículas finas, por ejemplo, gama-alúmina, con uno o más componentes del metal catalítico tales como un metal precioso, esto es, del grupo del platino, compuestos u otros metales nobles o metales base, secando y calcinando las partículas de soporte impregnadas y formando una pasta acuosa de estas partículas. Las partículas secadas por aspersión del sorbente de NO<sub>x</sub> en volumen pueden ser incluidas en la pasta. 20 Alternativamente, el material para almacenamiento de NO<sub>x</sub> o material sorbente puede ser dispersado en el soporte, preferiblemente en una operación de impregnación, como se describe más adelante. La alúmina activada puede ser estabilizada térmicamente antes de que los componentes catalíticos sean dispersados sobre la misma, como es bien conocido en la técnica, impregnándola con, por ejemplo, una solución de una sal soluble de bario, lantano, zirconio, metal de tierras raras u otros precursores estabilizadores adecuados, y después secando (por ejemplo, a 110°C durante una hora) y calcinando (por ejemplo a 550°C durante una hora) la alúmina activada impregnada para formar un óxido metálico estabilizante disperso sobre la alúmina. Los catalizadores de metales básicos pueden haber sido también impregnados opcionalmente sobre la alúmina activada, por ejemplo, impregnando una solución de un nitrato metálico básico en las partículas de alúmina y calcinándolas para proveer un óxido metálico base disperso en las partículas de alúmina.

35 El portador puede ser sumergido entonces en la pasta de alúmina activada impregnada y el exceso de pasta puede ser removido para proveer un recubrimiento delgado de la pasta sobre las paredes de los pasos de flujo de gas del portador. El portador recubierto se seca y calcina entonces para proveer un recubrimiento adherente del componente catalítico y, opcionalmente, el material de la trampa catalítica, a las paredes de los pasos de la misma. El portador puede ser sumergido entonces en una pasta de partículas finas del componente del material de almacenamiento para NO<sub>x</sub> como una capa segunda o superpuesta depositada sobre la capa de componente catalítico. Puede combinarse un componente de magnesio, por ejemplo, una solución de sal de magnesio tal como nitrato, acetato, sulfato, hidróxido de magnesio, etc., con la pasta del componente del material de almacenamiento de NO<sub>x</sub> o puede ser aplicada como un recubrimiento tercero o de sobrecapa depositado sobre la segunda capa del material de almacenamiento para NO<sub>x</sub>. El portador es secado entonces y calcinado para proveer un miembro de 40 trampa catalítica acabado de acuerdo con una realización de la presente invención.

Alternativamente, la alúmina u otras partículas de soporte impregnadas con el componente catalítico pueden ser mezcladas con partículas en volumen o soportadas del material para almacenamiento de NO<sub>x</sub> en una pasta acuosa y esta pasta mezclada de partículas de componentes catalíticos y partículas de material para almacenamiento de NO<sub>x</sub> pueden ser aplicadas como un recubrimiento a las paredes de los pasos de flujo de gas del portador. 50 Preferiblemente, sin embargo, para una dispersión mejorada del material para almacenamiento de NO<sub>x</sub>, la capa protectora del material del componente catalítico después de ser secada y calcinada, se sumerge (se hace inmersión posterior) en una solución de un componente (compuesto precursor del material para almacenamiento de NO<sub>x</sub> (o complejo) y un compuesto precursor del magnesio (o complejo) para impregnar la capa protectora con el precursor del material para almacenamiento de NO<sub>x</sub>. La capa protectora impregnada se seca y calcina entonces para proveer el material de almacenamiento para NO<sub>x</sub> disperso a lo largo de la capa protectora.

Pueden aplicarse capas discretas separadas de capa protectora en operaciones sucesivas de impregnación/secado/calcinación, por ejemplo, para proveer una capa de recubrimiento inferior que contiene un componente catalítico de platino en una capa protectora inferior y un componente catalítico de paladio y/o rodio en

una capa protectora superior. El material de almacenamiento para NO<sub>x</sub> puede ser dispersado por impregnación tanto en la capa superior como en la inferior.

### Ejemplo 1

Preparación de material para almacenamiento de NO<sub>x</sub>

- 5 Se mezclaron íntimamente el BaCO<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> y se dispersaron finamente en una relación en peso entre aproximadamente 1:3 y aproximadamente 1:5. Se mezcló óxido de cerio con una superficie de BET de aproximadamente 50 – 150 m<sup>2</sup>/g con una solución de acetato de bario de tal forma que la composición BaCO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> tenía un contenido de BaCO<sub>3</sub> de aproximadamente 10-30% en peso. Después de mezclar, la suspensión de acetato de bario soluble y CO<sub>2</sub> fue secada por aspersión a una temperatura de entre aproximadamente 90°C y 120°C para obtener una mezcla sólida de acetato de bario y ceria.

- 10 Después del secado por aspersión, la mezcla fue calentada entonces a aproximadamente 550°C hasta 800°C durante aproximadamente 2 horas para formar partículas de ceria que tenían carbonato de bario soportado sobre las partículas de ceria. El BaCO<sub>3</sub> resultante tenía un tamaño de cristalita de entre aproximadamente 20 y 40 nm. Las cristalitas de BaCO<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> formaron partículas con un tamaño de entre aproximadamente 5 y 50 micrones. La superficie BET de la mezcla en partículas está entre aproximadamente 38 y 80 m<sup>2</sup>/g.

Preparación del componente catalítico

- 15 Para proveer un catalizador para almacenamiento o trampa catalítica para NO<sub>x</sub> formulados completamente como se describió anteriormente, además de la manufactura del carbonato de bario soportado sobre ceria, puede soportarse un metal precioso sobre un óxido refractario de acuerdo con la siguiente descripción. Se impregnan Pt y Rh sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante un procedimiento de humidificación incipiente para producir 1.8 por ciento en peso de Pt y 0.1 por ciento en peso de Rh. El Pd se impregna separadamente sobre albumina hasta una carga de Pd de 1.4% en peso.

- 20 Una mezcla en pasta que contiene aproximadamente 34% en peso de alúmina mezclada previamente con Pt/Rh, aproximadamente 9% en peso de Pd sobre alúmina, una solución de acetato de circonio con un contenido de aproximadamente 3% en peso de ZrO<sub>2</sub>, acetato de magnesio para producir MgO al 9% en peso, y 45% en peso de polvo secado por aspersión de BaCO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> se muele a pH 6 – 8 utilizando hasta que se obtiene un tamaño de partícula de 11 micrones (d<sub>90</sub>).

Recubrimiento de un sustrato

- 25 Se recubren sustratos en forma de colmena cerámicos o metálicos con la pasta en una forma de recubrimiento por inmersión y luego se secan en un secador y subsecuentemente se calcinan en un horno bajo aire a aproximadamente 450°C – 550 °C. El procedimiento de recubrimiento se repite entonces hasta que se alcanza una carga de aproximadamente 0.2 – 0.4 g/cm<sup>3</sup> (4 – 6.5 g/ pulgada<sup>3</sup>). El recubrimiento sobre el catalizador en colmena comprende partículas de alrededor de 3 – 30 micrones de BaCO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> y partículas de alúmina de aproximadamente 1 – 20 micrones. El BaCO<sub>3</sub> se fija dentro de los poros de las partículas de ceria de tal forma que no migra hacia las partículas de alúmina. Se cree que el contacto de BaCO<sub>3</sub> y la alúmina llevan a la formación de un compuesto mixto de Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inactivo por formación por envejecimiento, el cual tiene una capacidad reducida de almacenamiento de NO<sub>x</sub> en comparación con BaCO<sub>3</sub>.

### Ejemplo comparativo 2

Las mezclas fueron preparadas de acuerdo con el ejemplo 1 anterior, excepto en que la solución de acetato de bario/ceria no fue secada por aspersión.

### 40 Ejemplo 3

Prueba de capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub>

Se prepararon dos trampas catalíticas, una primera trampa catalítica fue preparada de acuerdo con el ejemplo 1 y una trampa catalítica comparativa fue preparada de acuerdo con el ejemplo comparativo 2. Ambas trampas catalíticas A fueron evaluadas después de envejecimiento durante 8 horas a 850°C.

- 45 Ambas trampas catalíticas fueron evaluadas como sigue. Se fijo un motor en una relación de aire/combustible de 11.6 durante 2 minutos a la temperatura deseada para eliminar todo el NO<sub>x</sub> almacenado y el oxígeno del catalizador. Este modo representa una operación rica del motor. Subsecuentemente, el motor fue ajustado a una relación de aire/combustible de 29.6 bajo flujo de masa constante de NO<sub>x</sub>. Este modo representa operación de motor inclinada. Durante el test completo, la concentración de NO<sub>x</sub> fue medida antes y después de la trampa de NO<sub>x</sub> utilizando un analizador de NO<sub>x</sub>.

$$U = \frac{NO_x^{mass\ outlet}}{NO_x^{mass\ inlet}} \cdot 100 \quad (1)$$

5 Después de la operación rica de 2 minutos seguida por una operación inclinada de 60 segundos, el motor fue fijado a una operación rica de 3 segundos para eliminar el NO<sub>x</sub> almacenado sin tener emisiones en el tubo de escape de hidrocarburos y monóxido de carbono. Este ciclo de 60 segundos inclinado/3 segundos rico se repite 10 veces para establecer las condiciones constantes del catalizador. Para el periodo de tiempo de los 10 ciclos inclinado/rico se calcula eficiencia en NO<sub>x</sub> (U) a partir de las concentraciones de NO<sub>x</sub> en la entrada y NO<sub>x</sub> en la salida a través de la ecuación (1): la masa de almacenamiento de NO<sub>x</sub> en g se calcula a través de la ecuación (2):

$$10 \quad NO_x^{mass} (g) = \int NO_x \cdot \dot{V} / V_{ideal} \cdot M_s \cdot 1 / (3.6 \cdot 10^6) dt \quad (2)$$

NO<sub>x</sub> = Concentración de NO<sub>x</sub> (ppm)

V = flujo de volumen (m<sup>3</sup>/h)

V<sub>ideal</sub> = volumen molar ideal (l/mol) a STP

M<sub>s</sub> = peso molar de NO<sub>2</sub> (g/mol)

15 dt = intervalo de tiempo (s)

Después de los 10 ciclos de inclinado/rico, el motor se opera durante 1 minuto en riqueza para eliminar el NO<sub>x</sub> almacenado completamente. Subsecuentemente, el motor se opera bajo condición de inclinado hasta que no haya más NO<sub>x</sub> almacenado en la trampa. Bajo estas condiciones, se evalúa la capacidad de almacenamiento total de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, para alcanzar una conversión de NO<sub>x</sub> de más del 80%, la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> a una alta eficiencia de NO<sub>x</sub> es decisiva. La figura 1 demuestra que la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de la trampa catalítica preparada de acuerdo con el ejemplo 1 utilizando un proceso de secado por aspersion exhibió una capacidad superior en comparación con el ejemplo comparativo de referencia.

#### Ejemplo 4

25 Concentración de bario y temperatura de calcinación

Diferentes cantidades de Ba fueron impregnadas en ceria de diferentes áreas superficiales, utilizando los procedimientos descritos en el ejemplo 1. Los polvos de ceria con diferentes áreas superficiales de BET fueron utilizados para determinar el efecto del polvo compuesto resultante de Ba/Ceria.

30 La caracterización del polvo impregnado incluía la medición del área superficial BET. Además, se prepararon catalizadores de trampa de NO<sub>x</sub> completamente formulados utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1 que contienen el material compuesto particular de Ba/Ceria como componente para almacenamiento de NO<sub>x</sub>. Las propiedades de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de los catalizadores han sido evaluadas después de envejecimiento durante 8 horas a 850°C bajo aire con 10% de H<sub>2</sub>O en un reactor de laboratorio. Los resultados se muestran en la Tabla I y Tabla II a continuación.

35 La Tabla I muestra el resultado de una variación de la concentración de BaCO<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> junto con una variación de la ceria usada. Después de la impregnación, todas las muestras fueron calcinadas a 550°C en aire para descomponer el precursor de Ba impregnado en BaCO<sub>3</sub>.

TABLA I

Muestra	BaCo <sub>3</sub> % en peso	CeO <sub>2</sub> % en peso	Área superficial BET de Ceria (m <sup>2</sup> /g)	CeO <sub>2</sub> cristalita (nm)	BET de Ba/Ceria calcinado 4 horas 800°C (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de cristalita de BaCO <sub>3</sub> según preparación (nm)	Tamaño de cristalita BaCO <sub>3</sub> envejecida 4 horas a 800°C (nm)	Tamaño de cristalita de CeO <sub>2</sub> de Ceria en Ba/Ceria envejecida 4 horas a 800°C (nm)	Almacenamiento de NO <sub>x</sub> a 300°C (g/l)	Almacenamiento de NO <sub>x</sub> a 400°C (g/l)
A	29	71	90	12	13	20	34	28	2.8	2.4
B	29	71	40	18	9	22	30	34	1.4	2.0
C	25	75	66	16	14	21	32	28	2.6	2.7
D	20	80	90	12	17	22	40	27	3.5	1.9
E	20	80	40	18	13	20	26	31	2.3	2.4

5 Después del envejecimiento a 800°C, se obtuvo la máxima actividad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> a 400°C con la muestra C, que tiene una concentración media de Ba y un material CeO<sub>2</sub> con un área superficial BET y cristalinidad medias. Un área superficial BET alta y una concentración de Ba relativamente baja son especialmente beneficiosas para el almacenamiento de NO<sub>x</sub> a 300°C. Es particularmente interesante que la muestra D que tiene el tamaño de cristalita de BaCO<sub>3</sub> más grande después del envejecimiento produce el mejor almacenamiento de NO<sub>x</sub> a baja temperatura. Además, la concentración de Ba incrementada dio como resultado un área superficial BET disminuida y un incremento en el tamaño del cristal de CeO<sub>2</sub>.

TABLA II

Muestra	BaCo <sub>3</sub> % en peso	CeO <sub>2</sub> % en peso	Área superficial de BET Ceria (m <sup>2</sup> /g)	Temperatura de calcificación en °C de BaCO <sub>3</sub> /Ceria (2 horas después de secado por aspersión)	BET de Ba/Ceria después de calcificación (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de cristalita de CeO <sub>2</sub> de ceria en Ba/Ceria (nm)	Tamaño de cristalita BaCO <sub>3</sub> después de calcificación (nm)	BET de Ba/Ceria envejecido 4 horas a 800°C (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de cristalita de BaCO <sub>3</sub> envejecida, 4h 800°C (nm)	Tamaño de cristalita de CeO <sub>2</sub> de ceria en Ba/ceria envejecida 4h 800°C (nm)	Almacenamiento de NO <sub>x</sub> a 300°C (g/l)	Almacenamiento de NO <sub>x</sub> a 400°C (g/l)
F	29	71	200	550	66	9	18	17	37	29	2.0	1.7
G	29	71	200	650	54	10	28	16	40	26	3.5	1.8
H	29	71	200	750	21	24	40	16	45	28	2.5	2.7
I	29	71	200	850	14	33	37	12	40	32	1.1	1.3

Con el fin de determinar un compuesto óptimo de  $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ , el  $\text{Ba}/\text{CeO}_2$  se calcina después de impregnación de Ba a diferentes temperaturas. Esto se hace con el fin de descomponer el precursor de Ba al carbonato y para acondicionar el compuesto para una capacidad de adsorción óptima de  $\text{NO}_x$ . Los datos en la Tabla II demuestran que una temperatura de calcinación entre 500 y 700°C después de la impregnación de Ba sobre  $\text{CeO}_2$  provee los mejores resultados para almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . Las muestras calcinadas dentro de este rango de temperatura tienen un área superficial mayor y exhibieron un almacenamiento de  $\text{NO}_x$  más alto después de envejecimiento que una muestra calcinada a 850°C. Adicionalmente, un tamaño de cristalita de  $\text{BaCO}_3$  de entre aproximadamente 20 – 50 nm, por ejemplo, 45 nm, y un tamaño de cristalita de  $\text{CeO}_2$  de entre aproximadamente 25 – 30 nm en combinación con un área superficial BET suficiente después del envejecimiento produjo el almacenamiento más alto de  $\text{NO}_x$  a 400°C. De acuerdo con los datos en las Tablas I y II, un área superficial BET como la preparada entre 40 – 60  $\text{m}^2/\text{g}$  y un tamaño de cristal de ceria de entre aproximadamente 10 y 20 nm y un tamaño de cristalita de  $\text{BaCO}_3$  de entre aproximadamente 20 y 40 nm produjeron el mejor rendimiento después del envejecimiento.

Un ejemplo de una morfología deseable de una mezcla de  $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$  secada por aspersión y calcinada se muestra en la imagen de SEM de la figura 6. La figura 6 muestra cristales de  $\text{CeO}_2$  de un tamaño de aproximadamente 10 – 20 nm aglomerados en partículas de aproximadamente 5 – 50 micrones de tamaño. Adhiriéndose a estas partículas de  $\text{CeO}_2$  de tamaño de aproximadamente 5 – 50 micrones hay partículas de  $\text{BaCO}_3$  de un tamaño de aproximadamente 20 – 150 nm. Las partículas de  $\text{BaCO}_3$  son probablemente aglomerados de una cristalita más pequeña.

### Ejemplo 5

20 Tipo de ceria y dopaje

Se evaluaron diversos tipos de ceria y dopaje con diferentes materiales en cuanto al efecto sobre el área superficial BET y la temperatura de descomposición del carbonato de bario. La temperatura de descomposición es la temperatura a la cual el Ba reacciona con la ceria para formar  $\text{BaCeO}_3$ . Las muestras más abajo fueron preparadas por una preparación en humedad incipiente en vez de un secado por aspersión antes de la calcinación. Los resultados se muestran en la Tabla III.

TABLA III

Material	Temperatura de descomposición de $\text{BaCO}_3$ (°C)	Superficie BET según preparación ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Superficie BET después de envejecimiento a 950°C ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Fases observadas por XRD después de tratamiento térmico (950°C)
A (90% $\text{CeO}_2$ , 10% La)+15% Ba	914	13	1.8	$\text{BaCeO}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{BaCO}_3$
C (57% $\text{CeO}_2$ , 43% Pr) + 15% Ba	950	44	6	$\text{BaCeO}_3$ , $\text{CeO}_2$
D (72% $\text{CeO}_2$ , 28% La)+15% Ba	770	31	6	$\text{BaCeO}_3$ , $\text{CeO}_2$ ,
B (90% $\text{CeO}_2$ , 10% La)+15% Ba (Ejemplo 5B)	945	30	6.6	$\text{BaCeO}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{BaCO}_3$
E (95% $\text{CeO}_2$ , 5% La)+15% Ba	945	25	10	$\text{BaCeO}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{BaCO}_3$
F (90% $\text{CeO}_2$ , 10% La)+15% Ba (Ejemplo 5F)	945	30	10	$\text{BaCeO}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{BaCO}_3$
G (100% $\text{CeO}_2$ ) +15% Ba	942	41	13	$\text{BaCeO}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{BaCO}_3$
H (91% $\text{CeO}_2$ , 9% Pr) + 15% Ba	950	86	16	$\text{BaCeO}_3$ , $\text{CeO}_2$

De acuerdo con los datos en la tabla III, el dopaje de Ceria con La o Pr esta a un nivel de 10% no influye en la temperatura de descomposición del BaCO<sub>3</sub>. Solamente la muestra D con 28% de La tiene una temperatura mucho más baja de descomposición del BaCO<sub>3</sub> mientras que la muestra C incluso con 43% de Pr tiene una alta resistencia hacia la reacción con el BaCO<sub>3</sub>.

- 5 El material preferido de BaCO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/dopante debería tener un área superficial BET > 10 m<sup>2</sup>/g después de envejecimiento y una alta resistencia hacia la reacción al BaCO<sub>3</sub> como se muestra en la tabla III.

**Ejemplo de referencia 6**

Soporte de metales preciosos

- 10 Se evaluaron diversos soportes de alúmina en cuanto a su estabilidad. Se encontró que el material de soporte para los metales preciosos tiende a reaccionar con el BaCO<sub>3</sub> a una cierta temperatura. Si esta temperatura para un material específico se alcanza la mayor parte o todo el BaCO<sub>3</sub> a formar un compuesto con el material de soporte y este compuesto tiene una tendencia bastante disminuida para adsorber el NO<sub>x</sub> en comparación con el BaCO<sub>3</sub>.

- 15 La tabla a continuación muestra una lista de diferentes materiales de soporte derivados de ZrO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los materiales A y B muestran una temperatura de descomposición del BaCO<sub>3</sub> más alta que las alúminas puras o dopadas con La, Ba o ZrO<sub>2</sub>. Sin embargo el área superficial de estos materiales es relativamente pequeña en comparación con otros materiales dopados o no dopados. Adicionalmente, se ha encontrado que cuanto mayor es el área superficial de un material en presencia de Ba mayor es la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de un catalizador envejecido que contiene este material.

- 20 En particular, se encontró que las alúminas dopadas con ZrO<sub>2</sub> y también materiales dopados con La y ZrO<sub>2</sub> tienen áreas superficiales muy estables térmicamente en presencia de Ba. La alúmina preferida debería tener un área superficial BET de 150 – 250 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 0.3 – 0.8 ml/g y un tamaño de poro promedio de 3 – 20 nm.

TABLA IV

Soporte derivado de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> + 15% de BaO	Temperatura de descomposición de BaCO <sub>3</sub> (°C)	Superficie BET según preparación (m <sup>2</sup> /g)	BET después de 4 h 900°C	Fases observadas por XRD después de tratamiento térmico
A (92% ZrO <sub>2</sub> , 8% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	820	36		BaZrO <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
B (31% MgO, 69% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	830	64	39	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C (20% Ba, 80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	740	101.3	61	BaCO <sub>3</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
D (4% La, 20% ZrO <sub>2</sub> , 76% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	736	96		CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
E (100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	765	73.6	67.9	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
F (90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10% CeO <sub>2</sub> )	730	81	73	CeO <sub>2</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
G (30% ZrO <sub>2</sub> , 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	740	88		BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub>
H (20% Ba, 80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	695	156	83	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
I (82% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 11% CeO <sub>2</sub> , 7% ZrO <sub>2</sub> )	720	118	80	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>

(continuación)

Soporte derivado de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> + 15% de BaO	Temperatura de descomposición de BaCO <sub>3</sub> (°C)	Superficie BET según preparación (m <sup>2</sup> /g)	BET después de 4 h 900°C	Fases observadas por XRD después de tratamiento térmico
J (100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	720	116	106	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
K (72% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 28% Mg)	750	130	100	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub>
L (90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10% ZrK <sub>2</sub> )	700	133.5		BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M (80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 20% CeO <sub>2</sub> )	720	133	100	CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
N (80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 20% ZrO <sub>2</sub> )	720	121.7	100.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
O (4% La, 15% ZrO <sub>2</sub> )	700	126		BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P (21% Mg, 10% Zr, 69% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	730	142		BaCO <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Q (97% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3% La)	720	152	121	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R (75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 25% ZrO <sub>2</sub> )	700	135		ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>
S (90% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10% ZrO <sub>2</sub> )	700	154	124.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
T (85% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 15% ZrO <sub>2</sub> )	700	142		ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>
U (74,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,4% La, 15% ZrO <sub>2</sub> )	748	156	132	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , BaCO <sub>3</sub>

**Ejemplo 7**Optimización de la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> con envejecimiento

- 5 Se probaron diversas muestras en cuanto a la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> con envejecimiento de muestras envejecidas a 850°C en un horno con 10% de vapor en aire. Una muestra preparada de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 que tenía las muestras sorbentes de NO<sub>x</sub> con una concentración de BaCO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> es la muestra C en la Tabla I pero secada por aspersión y calcinada hasta diferentes áreas superficiales como se indica (ejemplo 7A = 41 m<sup>2</sup>/g y ejemplo 7B = 52 m<sup>2</sup>/g). Además, las muestras B y F de la Tabla III fueron probadas después
- 10 de secado por aspersión con bario, preparándolas de acuerdo con el ejemplo 1 y con envejecimiento en un reactor de laboratorio. Los resultados mostrados en la figura 2 demuestran que el material secado por aspersión y calcinado 7B con un área superficial BET de 52 m<sup>2</sup>/g exhibe la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> más alta, mientras que las otras muestras tienen un comportamiento similar. De acuerdo con estas pruebas, no hay un beneficio asociado con el dopaje de ceria con 10% de La.
- 15 Se probaron diversas muestras en cuanto a la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> con envejecimiento para muestras envejecidas a 850°C durante 50 horas en un motor a una relación estequiométrica aire/combustible. En este caso, la evaluación se hizo en un motor. Las muestras preparadas de acuerdo con el ejemplo comparativo 2 (sorbente de NO<sub>x</sub> preparado por impregnación), por secado por aspersión y por secado por aspersión con área

superficial BET optimizada se prepararon. Los resultados mostrados en la figura 3 demuestran que la muestra secada por aspersión exhibe resultados superiores, particularmente la muestra con superficie BET optimizada.

**Ejemplo de referencia 8**

- 5 También fue probado el efecto del óxido refractario para soportar el componente de metal precioso del catalizador. Las muestras N de referencia (ejemplo 8A) y O de referencia (ejemplo 8B) de la Tabla IV anterior fueron preparadas en catalizadores completamente formulados y probadas en cuanto a la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> después de envejecimiento durante 50 horas a 850°C bajo condiciones estequiométricas. La figura 4 muestra que la muestra de referencia dopada con lantana y zirconia (ejemplo O) exhibieron los mejores resultados entre 250 y 400°C. Se observaron resultados similares para la muestra de referencia N envejecida durante 50 horas a 750°C
- 10 (ejemplo 8C) y para la muestra de referencia O envejecida durante 50 horas a 750°C (ejemplo 8D) a una relación inclinada aire/combustible, y estos resultados se muestran en la figura 5.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para producir un material de almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende mezclar una solución de bario con partículas de ceria, secar por aspersion las partículas, calentar las partículas secadas por aspersion y hacer un recubrimiento de las partículas sobre un sustrato.
- 5 2. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de ceria tienen un área superficial de entre 50 y 150 m<sup>2</sup>/g, antes del secado por aspersion.
3. El método de la reivindicación 2, en donde las partículas de ceria tienen un tamaño de partícula de entre 5 micrones y 20 micrones.
- 10 4. El método de la reivindicación 3, en donde las partículas de ceria tienen un volumen de poro promedio de 0.3 a 0.5 ml/g.
5. El método de la reivindicación 1, en donde los poros en las partículas de ceria tienen un diámetro de poro promedio de entre 3 nm y 30 nm.

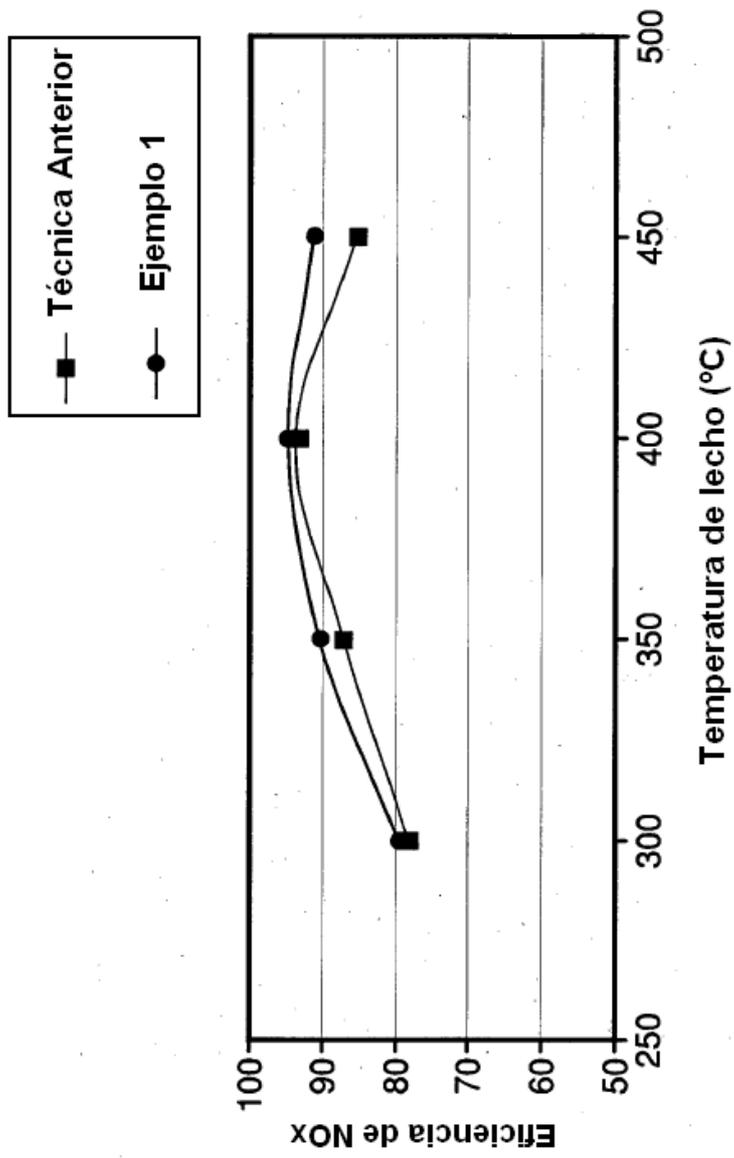


FIG. 1

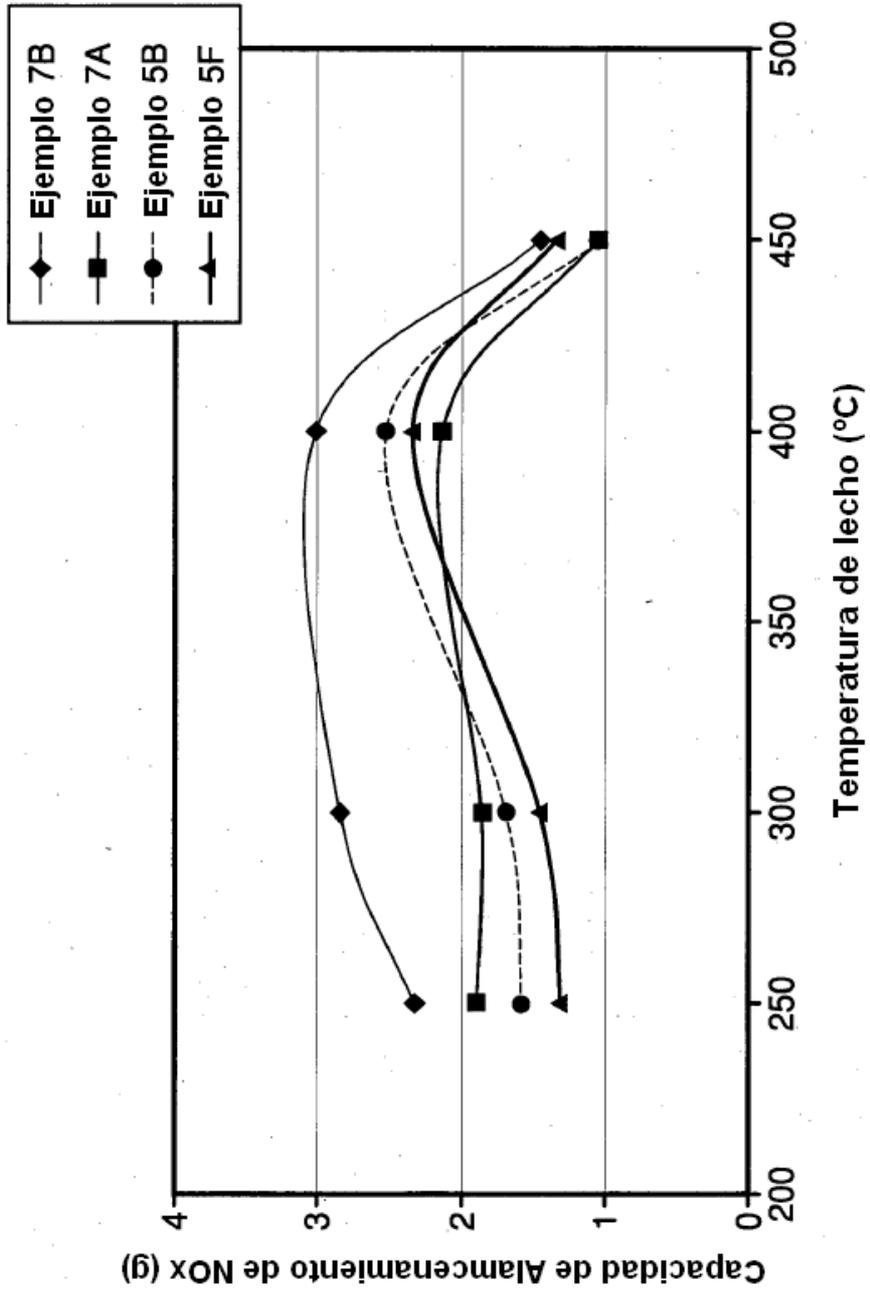


FIG. 2

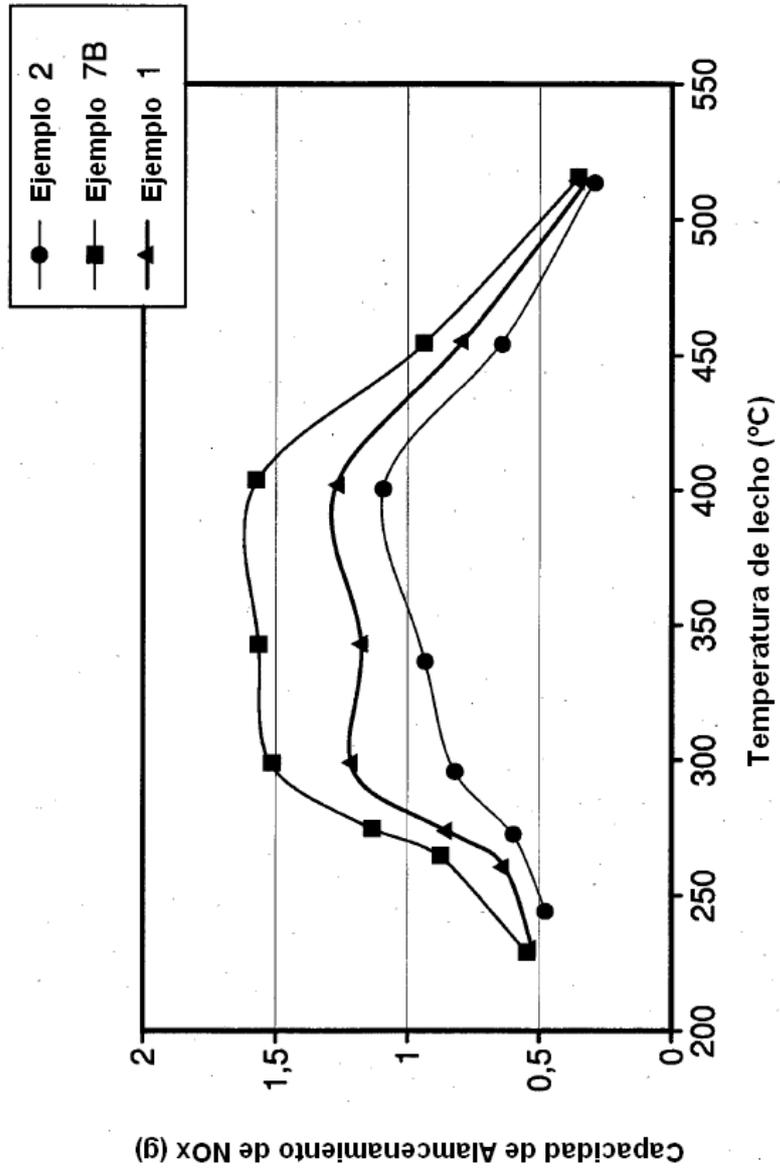


FIG. 3

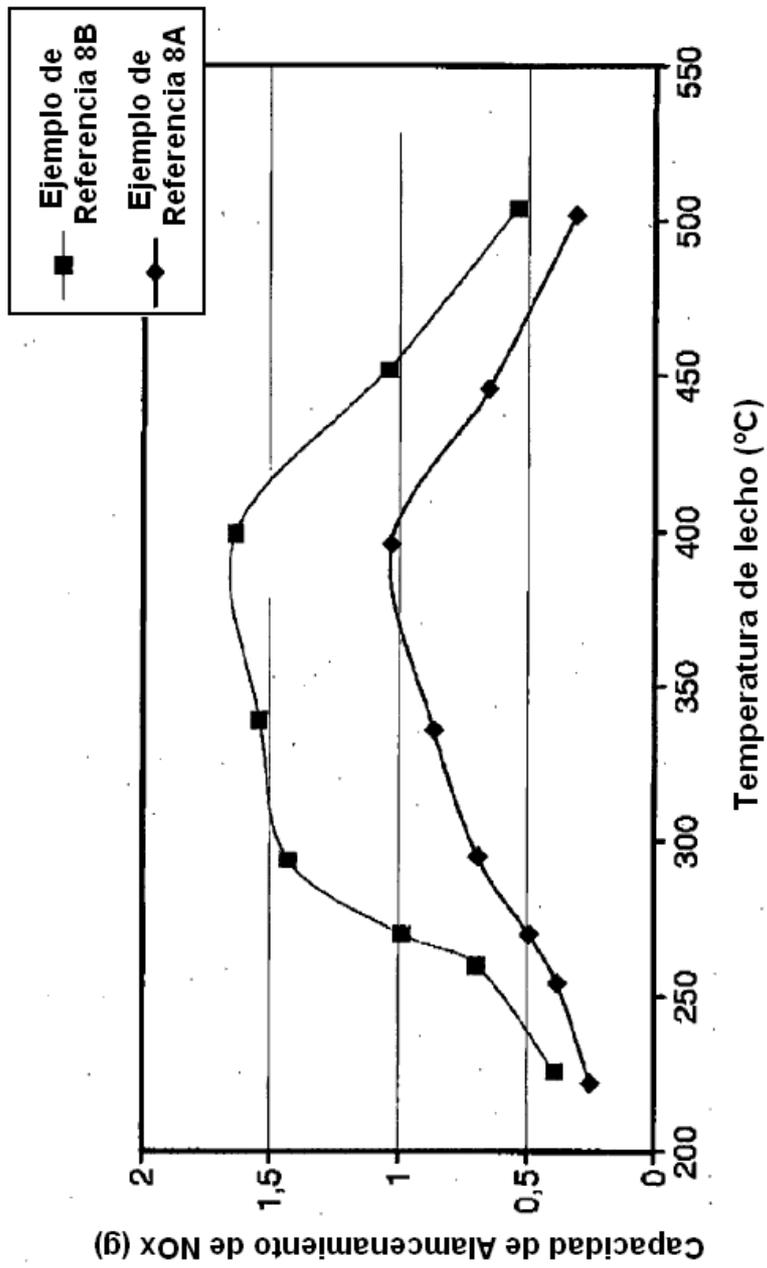


FIG. 4

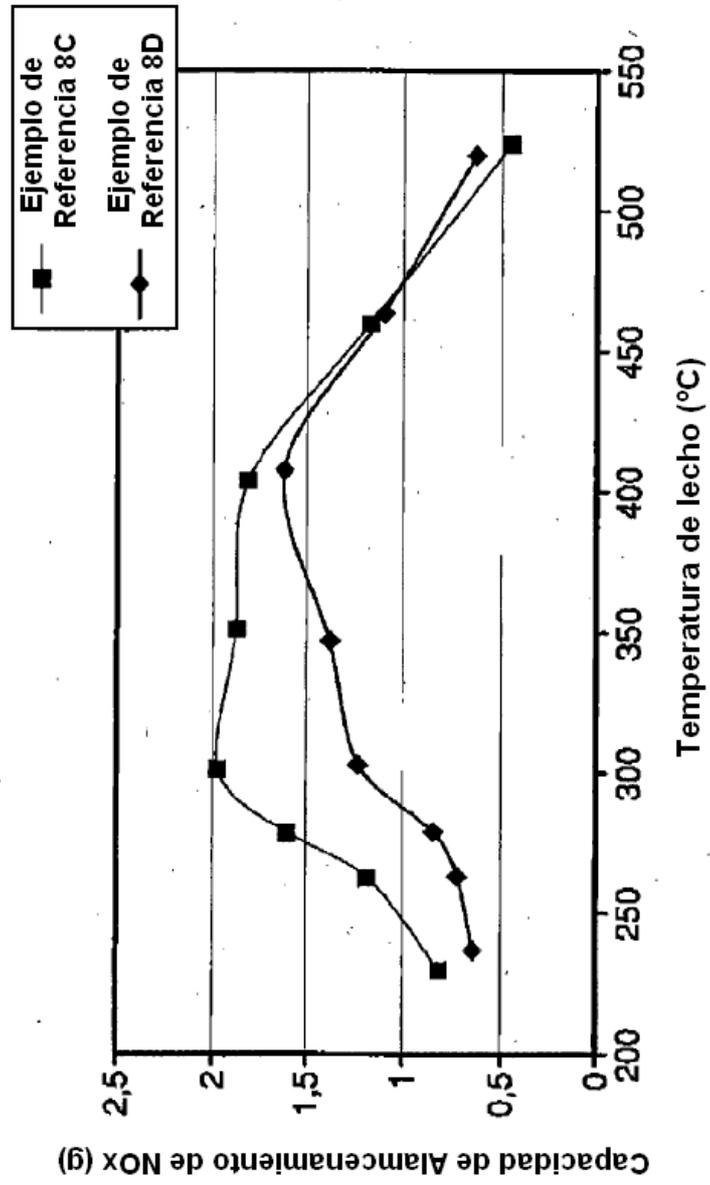


FIG. 5

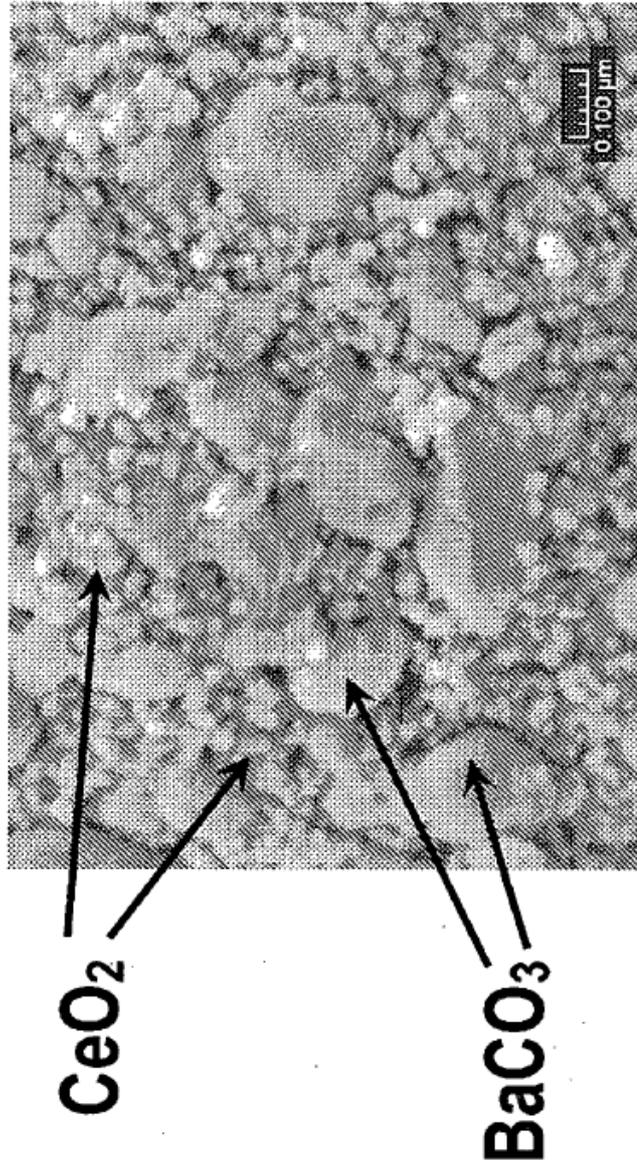


FIG. 6