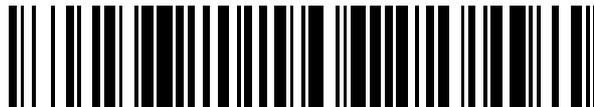


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 965**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

F01N 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2009 E 09781109 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2307122**

54 Título: **Materiales de almacenamiento de NOx y trampas resistentes al envejecimiento térmico**

30 Prioridad:

31.07.2008 EP 08161545

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

19.11.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

HILGENDORFF, MARCUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 522 965 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

Materiales de almacenamiento de NO_x y trampas resistentes al envejecimiento térmico

Campo técnico

5 Las realizaciones de la invención se refieren a materiales de almacenamiento de óxidos de nitrógeno y procedimientos para su fabricación. Más particularmente, las realizaciones de la invención pertenecen a materiales de almacenamiento de NO_x que son resistentes al envejecimiento térmico y procedimientos de preparación de dichos materiales. Los materiales de almacenamiento de óxidos de nitrógeno pueden ser parte de una trampa catalítica usada para tratar corrientes de gases de escape, especialmente los que emanan de motores de gasolina o diesel de mezcla pobre.

Antecedentes

10 Se debe reducir la emisión de óxidos de nitrógeno ("NO_x") de motores de mezcla pobre (descritos a continuación) con el fin de cumplir las normas de regulación de emisiones. Los catalizadores de automoción ("TWC") convencionales de conversión de tres vías son apropiados para la eliminación de contaminantes de NO_x, monóxido de carbono ("CO") e hidrocarburos en el escape de los motores que operan en condiciones estequiométricas o casi estequiométricas de aire/combustible. La proporción precisa de aire con respecto a combustible que es el resultado de las condiciones estequiométricas varía con las proporciones relativas de carbono e hidrógeno en el combustible. Una proporción de aire con respecto a combustible ("A/F") de 14,65:1 (peso de aire con respecto a peso de combustible) es la proporción estequiométrica que corresponde a la combustión de un combustible de hidrocarburos, tal como gasolina, con una fórmula media de CH_{1,88}. El símbolo λ se usa de este modo para representar el resultado de dividir una proporción de A/F particular entre la proporción A/F estequiométrica para un combustible dado, de manera que; $\lambda=1$ es una mezcla estequiométrica, $\lambda > 1$ es una mezcla pobre en combustible y $\lambda < 1$ es una mezcla rica en combustible.

15 Los motores, especialmente los motores con combustible de gasolina a usar en los automóviles de pasajeros y similares, están diseñados para operar en condiciones de mezcla pobre como medida de ahorro de combustible. Dichos motores se denominan "motores de mezcla pobre". Es decir, la proporción de aire con respecto a combustible en las mezclas de combustión suministradas a dichos motores se mantiene considerablemente por encima de la proporción estequiométrica (por ejemplo, en una proporción de aire con respecto a combustible de 18:1) de manera que los gases de escape resultantes son "pobres", es decir, los gases de escape tienen un contenido relativamente elevado de oxígeno.

20 Aunque los motores de mezcla pobre proporcionados mejoran el ahorro de combustible, tienen la desventaja de que los catalizadores TWC convencionales no son eficaces a la hora de reducir las emisiones de NO_x a partir de dichos motores debido al oxígeno excesivo en los gases de escape. Los intentos para solucionar este problema incluyeron la operación de los motores de mezcla pobre con periodos breves de operación de mezcla rica en combustible (los motores que operan de este modo en ocasiones son denominados "motores de mezcla pobre parcial"). Los gases de escape de dichos motores se tratan con un catalizador/sorbente de NO_x que almacena NO_x durante periodos de operación con mezcla pobre (mezcla rica en oxígeno), y libera los NO_x almacenados durante los periodos de operación con mezcla rica (mezcla rica en combustible). Durante los periodos de operación con mezcla rica (o estequiométricos), el componente de catalizador del catalizador/sorbente de NO_x favorece la reducción de NO_x hasta nitrógeno por medio de la reacción de NO_x (incluyendo NO_x liberados a partir del sorbente de NO_x) con HC, CO y/o hidrógeno presentes en los gases de escape.

25 Los motores diesel proporcionan un mejor ahorro de combustible que los motores de gasolina y normalmente operan un 100 % del tiempo en condiciones de mezcla pobre, en la que la reducción de NO_x es difícil debido a la presencia de un exceso de oxígeno. En este caso, el catalizador/sorbente de NO_x resulta eficaz para almacenar NO_x. Como en el caso de la aplicación de combustión de mezcla pobre parcial de gasolina, tras el modo de almacenamiento de NO_x, se debe utilizar una condición de mezcla rica transitoria para liberar/reducir NO_x almacenados hasta nitrógeno. En el caso del motor diesel, esta condición reductora transitoria requiere una calibración de motor única o inyección de un combustible diesel en el gas de escape para crear el entorno reductor siguiente.

30 Los componentes de almacenamiento de NO_x (sorbente) que incluyen compuestos de metal alcalino térreo, por ejemplo óxidos, tales como óxidos de Mg, Ca, Sr y Ba, óxidos de metales alcalinos tales como óxidos de Li, Na, K, Rb y Cs y compuestos de metales de las tierras raras, por ejemplo, óxidos tales como óxidos de Ce, La, Pr y Nd en combinación con catalizadores de metales preciosos tales como platino dispersado sobre un soporte de alúmina, se han usado en la purificación de gases de escape de un motor de combustión interna. Se sabe que en el aire, estos materiales están mayoritariamente presentes en forma de carbonatos e hidróxidos, y estos compuestos son apropiados para almacenar NO_x. A temperaturas elevadas, los carbonatos metálicos y los hidróxidos forman óxidos metálicos. De este modo, tal y como se usa en la presente memoria descriptiva, se pretende que los "óxidos" de almacenamiento de NO_x incluyan los correspondientes carbonatos e hidróxidos. Para el almacenamiento de NO_x, normalmente se prefiere óxido de bario (baria) ya que forma nitratos en la operación del motor de mezcla pobre y libera los nitratos de forma relativamente sencilla en condiciones ricas. No obstante, los catalizadores que usan baria

- para el almacenamiento de NO_x muestran un problema en la aplicación práctica, en particular cuando los catalizadores experimentan envejecimiento por medio de exposición a temperaturas elevadas y a condiciones de operación de mezcla pobre. Tras dicha exposición, dichos catalizadores muestran una disminución pronunciada de la actividad catalítica para la reducción de NO_x, en particular en condiciones de operación de baja temperatura (de 200 a 350 °C) y temperatura elevada (de 450 °C a 600 °C). Además, los absorbentes de NO_x que incluyen bario tienen la desventaja de que cuando se exponen a temperaturas por encima de 450 °C, en presencia de CO₂, se forma carbonato de bario, que se vuelve más estable que el nitrato de bario. Además, el bario tiende a sinterizar y a formar compuestos que actúan de soporte para materiales, lo que conduce a una pérdida de la capacidad de almacenamiento de NO_x.
- 5 El documento WO-A-95/00235 divulga un catalizador de conversión en forma de capas con una primera y segunda capa, en el que la primera capa comprende un soporte, un componente de paladio, un componente de almacenamiento de oxígeno, y opcionalmente un componente alcalino térreo y un componente metálico de lantano, y en el que la segunda capa comprende un soporte y un componente de paladio, y opcionalmente un componente alcalino térreo y un componente metálico de lantano.
- 10 El documento US-A-5248650 divulga un catalizador para la purificación de gases de escape con una primera capa que comprende óxido de cerio y alúmina activada impregnada con nitrato de cerio y acetato de bario adheridos sobre un vehículo monolítico y una segunda capa que comprende únicamente rodio como metal precioso y alúmina y que están sustancialmente libre de platino, cerio y bario.
- 15 Se han presentado materiales de almacenamiento de NO_x que comprenden bario fijado sobre partículas de ceria, y estos materiales de NO_x han exhibido propiedades mejoradas de envejecimiento térmico en comparación con los materiales de catalizador descritos anteriormente. A pesar de estas mejoras, existe una necesidad continua para mejorar el rendimiento de los materiales de almacenamiento de NO_x, en particular la capacidad de estos materiales para operar en un amplio intervalo de temperatura y para operar de manera eficaz tras la exposición a temperatura elevada. También resulta deseable mejorar los parámetros cinéticos de la oxidación de NO_x (necesarios por adelantado en el almacenamiento de NO_x) y los parámetros cinéticos de la reducción de NO_x (necesarios tras la liberación de NO_x). De este modo, existe la necesidad de proporcionar materiales mejorados de almacenamiento de NO_x y procedimientos para su fabricación.
- 20
- 25

Sumario

- Los aspectos de la invención incluyen materiales de almacenamiento de óxidos de nitrógeno, catalizadores en forma de trampas catalíticas para la disminución de óxido de nitrógeno, procedimientos de fabricación tanto de materiales para el almacenamiento de óxidos de nitrógeno como de trampas catalíticas para la disminución de óxidos de nitrógeno, y procedimientos de disminución de óxido de nitrógeno en una corriente de gases de escape.
- 30 La invención va destinada a un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que comprende un sustrato y al menos dos capas, en particular capas de revestimiento rugoso ("washcoat"). De acuerdo con una o más realizaciones, una segunda capa de revestimiento rugoso que contiene rodio no contiene platino, cerio o bario para evitar las inter-acciones perjudiciales de rodio con platino, cerio o bario. La primera capa de revestimiento rugoso comprende un material de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que comprende partículas de soporte de ceria que tienen carbonato de bario sobre un soporte de partículas de ceria. La segunda capa de revestimiento rugoso comprende un metal del grupo de platino individual, en el que el metal del grupo de platino individual es rodio. La segunda capa de revestimiento rugoso está sustancialmente libre de platino, cerio y bario.
- 35
- 40 La segunda capa de revestimiento rugoso comprende sustancial y únicamente rodio sobre un soporte de partículas refractarias de óxido metálico. El óxido metálico refractario comprende alúmina dopada con hasta un 30 % de zirconia.
- La primera capa de revestimiento rugoso de diversas realizaciones puede comprender al menos un metal del grupo de platino seleccionado entre el grupo de platino, paladio, rodio, iridio y sus mezclas sobre un soporte de partículas de un óxido refractario. Realizaciones adicionales pueden tener bario en la primera capa de revestimiento rugoso.
- 45 El sustrato de una o más realizaciones comprende un sustrato de nido de abeja que comprende una pluralidad de conductos que se extienden longitudinalmente formados por paredes que se extienden longitudinalmente que unen y definen dichos conductos, comprendiendo los conductos citados conductos de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y conductos de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto.
- 50 El catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno de algunas realizaciones tiene una segunda capa de revestimiento rugoso con una carga total de 3,1 a 305 g/l (de 0,05 a 5 g/pulgada³) y es menor que la carga de la primera capa de revestimiento rugoso.
- 55 La invención también va destinada a un sistema de tratamiento para una corriente de gases de escape para automóviles. El sistema de tratamiento de estas realizaciones comprende un motor de combustión que opera periódicamente entre condiciones de mezcla rica y mezcla pobre, un conducto de gases de escape en comunicación

con el motor y un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno como se ha descrito anteriormente dispersado dentro del conducto de gases de escape.

- 5 La invención además va destinada a un procedimiento de preparación de un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno. El procedimiento incluye aplicar un revestimiento rugoso inferior a un sustrato, comprendiendo el revestimiento rugoso inferior ceria, partículas de soporte que tienen carbonato de bario sobre un soporte de las partículas de ceria, y al menos un metal del grupo del platino. Se aplica un revestimiento rugoso superior sobre el revestimiento rugoso inferior comprendiendo el revestimiento rugoso superior platino, un metal del grupo del platino individual, en el que el metal del grupo del platino es rodio, en el que el revestimiento rugoso está sustancialmente libre de cerio y bario.
- 10 El revestimiento rugoso de algunas realizaciones se prepara por medio de mezcla de una primera solución de carbonato de bario con partículas de ceria para proporcionar una primera mezcla. Se impregna al menos un primer metal del grupo del platino en alúmina. Se añade una solución de sal de circonio al metal del grupo del platino impregnado con alúmina, proporcionando de este modo una suspensión y se muele la suspensión. Se añade la primera mezcla a la suspensión y se muele de nuevo. Se reviste de forma fina el sustrato con la suspensión. Se prepara un revestimiento rugoso superior preparando una suspensión que comprende un metal del grupo del platino impregnado en alúmina. Se muele la suspensión y la capa de revestimiento rugoso del sustrato con la suspensión molida para crear un revestimiento rugoso superior sobre el revestimiento rugoso inferior, en el que la alúmina de la suspensión de revestimiento rugoso superior se impurifica con hasta un 30 % de zirconia.

- 20 En una realización, la alúmina de la suspensión de revestimiento rugoso superior está dopada con óxido de circonio, de un 5 a un 30 %, preferentemente de un 5 a un 25 %, más preferentemente de un 5 % a un 20 %, y todavía más preferentemente de un 5 a un 15 %. La carga del revestimiento rugoso superior es de hasta 305 g/l (5 g/pulgada³), preferentemente de 3,1 a 305 g/l (de 0,05 a 5 g/pulgada³), más preferentemente de 3,1 a 244 g/l (de 0,05 a 4 g/pulgada³), más preferentemente de 3,1 a 183 g/l (de 0,05 a 3 g/pulgada³), más preferentemente de 3,1 a 122 g/l (de 0,05 a 2 g/pulgada³), y todavía más preferentemente de 0,6 a 61 g/l (de 0,1 a 1/pulgada³) y es menor que la carga de revestimiento rugoso inferior.

- 30 La invención va más destinada a un procedimiento de tratamiento de una corriente de gases de escape de automóvil. Estos procedimientos comprenden el gas de escape a través de un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que tiene al menos una estructura de bicapa, con al menos una capa inferior y una capa superior, en el que la capa inferior comprende partículas de soporte de ceria que tienen carbonato de bario sobre un soporte de partículas de ceria y una capa superior que comprende un metal del grupo del platino individual, en el que el metal del grupo del platino individual es rodio y está sustancialmente libre de cerio y bario, en el que el catalizador de almacenamiento de nitrógeno es un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o un catalizador que se obtiene por medio de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.

- 35 Las realizaciones preferidas de la presente invención se explican en las sub-reivindicaciones 2 a 5 y 8 a 9.

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 es un gráfico que compara el porcentaje de conversión de NO_x como función de la temperatura para diversos catalizadores; en la Figura 1, "E2" significa "Ejemplo 2", "E3" significa "Ejemplo 3" y "CE1" significa "Ejemplo Comparativo 1". "T" indica la temperatura en °C, y "NO_xC" indica "conversión de NO_x" (en %).
- La Figura 2 es un gráfico que compara el almacenamiento de NO_x a una eficacia de un 85 % como función de la temperatura para diversos catalizadores; en la Figura 2, "E2" significa "Ejemplo 2", "E3" significa "Ejemplo 3" y "CE1" significa "Ejemplo Comparativo 1". "T" indica la temperatura en °C, y "NO_xS" indica "almacenamiento de NO_x a un 85 % de eficacia" (en g/l).
- La Figura 3 es un gráfico que compara el almacenamiento de NO_x a una eficacia de un 85 % como función de la temperatura para diversos catalizadores; en la Figura 3, "E2" significa "Ejemplo 2" y "CE1" significa "Ejemplo Comparativo 1". "T" indica la temperatura en °C, y "NO_xS" indica "almacenamiento de NO_x a un 85 % de eficacia" (en g/l).
- La Figura 4 es un gráfico que compara el porcentaje de conversión de NO_x como función de la temperatura para diversos catalizadores; en la Figura 4, "E5" significa "Ejemplo 5", "E2" significa "Ejemplo 2" y "CE4" significa "Ejemplo Comparativo 4". "T" indica la temperatura del lecho en °C, y "NO_xC" indica "conversión de NO_x" (en %).
- La Figura 5 es un gráfico que compara el almacenamiento de NO_x a una eficacia de un 85 % como función de la temperatura para varios catalizadores; en la Figura 5, "E5" significa "Ejemplo 5", "E2" significa "Ejemplo 2" y "CE4" significa "Ejemplo Comparativo 4". "T" indica la temperatura del lecho en °C, y "NO_xS" indica "almacenamiento de NO_x a una eficacia de un 85 %" (en g/l).

Descripción detallada

Antes de describir diversas realizaciones ejemplares de la invención, debe entenderse que la invención no está limitada a los detalles de construcción o las etapas de procedimiento explicadas en la siguiente descripción. La invención es susceptible de otras realizaciones y de ponerse en práctica o llevarse a cabo de varias formas.

- 5 Según se usa en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "ella" incluyen referentes en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. De este modo, la referencia a "un metal precioso" incluye una combinación de dos o más metales preciosos, y similares.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una segunda capa de revestimiento aplicada sobre un primer revestimiento que contiene materiales de almacenamiento de NO_x. La segunda capa de revestimiento contiene rodio y está libre de platino, cerio y bario para evitar la interacción perjudicial de rodio con cerio, bario y platino. El material de almacenamiento de NO_x comprende carbonato de bario y ceria. Las partículas de soporte de óxido metálico incluyen, pero sin limitarse a, alúmina, ceria, ceria-alúmina, circonio, zirconia-alúmina, ceria-zirconia-alúmina y sus mezclas. Estas partículas de soporte de óxido metálico pueden estar dopadas con lantano u otros materiales de las tierras raras apropiados. De acuerdo con una o más realizaciones de la invención, la sinterización de Ba y la formación de un compuesto de Ba se ven reducidas en las condiciones de estrés térmico en un gas de escape de un motor de mezcla pobre. El material de almacenamiento de NO_x de acuerdo con las realizaciones de la presente invención demuestra una capacidad mejorada de almacenamiento de NO_x tras el envejecimiento térmico cuando se usa en un circuito catalítico de eliminación.

De acuerdo con otras realizaciones de la invención, se proporcionan procedimientos de preparación de materiales de almacenamiento de NO_x y circuitos catalíticos de eliminación que incluyen estos materiales de almacenamiento. Otras realizaciones de la invención pertenecen a catalizadores en forma de un circuito catalítico eliminador para la disminución de NO_x en una corriente de gases de escape generados por un motor de combustión interna que opera de forma periódica entre condiciones de mezcla pobre y estequiométricas o de mezcla rica. De acuerdo con una o más realizaciones, el catalizador en forma de trampa catalítica tiene una primera capa que comprende un material de trampa catalítica que incluye un componente catalítico eficaz para favorecer la reducción de NO_x en condiciones estequiométricas o de mezcla rica sobre un soporte de un óxido metálico refractario y un material de almacenamiento de NO_x eficaz para adsorber los NO_x en condiciones de mezcla pobre y desorber los NO_x hasta nitrógeno en condiciones estequiométricas o de mezcla rica, comprendiendo el material de almacenamiento de NO_x partículas de ceria que tienen carbonato de bario sobre partículas de soporte de ceria, estando el material de trampa catalítica dispuesto sobre un miembro de soporte refractario. Se dispone una capa adicional que comprende rodio sobre la primera capa. La segunda capa está sustancialmente libre de cerio o bario.

Según se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, la expresión "sustancialmente libre" significa que contiene menos de un 1% de la sustancia referida.

Según se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, la expresión "sustancialmente solo" significa que contiene más de un 99 % de la sustancia objetivo.

Las realizaciones de la invención pertenecen a procedimientos de disminución de NO_x en una corriente de gases de escape generada por un motor de combustión interna que opera de forma periódica entre condiciones de mezcla pobre y estequiométricas o de mezcla rica, que comprenden ubicar la trampa catalítica descrita anteriormente en un conducto de gases de escape del motor y tratar la corriente de gases de escape con una trampa catalítica en la que al menos parte de NO_x de la corriente de gases de escape es adsorbida por la trampa catalítica durante los periodos de condiciones de mezcla pobre y se desorbe de la trampa catalítica y se reducen hasta nitrógeno durante los periodos de condiciones estequiométricas o mezcla rica.

Las partículas de soporte de óxido metálico de la trampa catalítica pueden ser un óxido de metal refractario y tener un elevado área superficial tal como alúmina, por ejemplo, gamma-alúmina. Otros materiales de soporte apropiados incluyen titanía, titanía-alúmina, zirconia, zirconia-alúmina, baria-alúmina, lantana-alúmina, lantana-zirconia-alúmina, titanía-zirconia y sus mezclas. De manera deseable, el soporte de óxido metálico refractario tiene un área superficial de 5 a 350 m²/g, y más particularmente de 100 a 200 m²/g. El soporte de óxido metálico refractario comprende alúmina en la suspensión de revestimiento rugoso superior y está preferentemente impurificado con hasta un 30 % de óxido de circonio, preferentemente de un 5 a un 30 %, más preferentemente de un 5 a un 25 %, más preferentemente de un 5 a un 20 %, y todavía más preferentemente de un 5 a un 15 %. En particular, alúmina que tiene un área superficial BET de 175 a 225 m²/g tal como de aproximadamente 200 m²/g impurificado con hasta un 30 % de ZrO₂, incluso más preferentemente, hasta un 4 % de LaO proporcionó buenos resultados.

En una o más realizaciones detalladas de la presente invención, el componente catalítico comprende un componente metálico del grupo del platino. Los componentes metálicos del grupo de platino apropiados incluyen platino, paladio, rodio y sus mezclas. Normalmente, el componente catalítico está presente en una cantidad de hasta 7 g/l (200 g/pie³), preferentemente de 1,8 a 7 g/l (de 50 a 200 g/pie³), más preferentemente de 1,9 a 5,3 g/l (de 55 a 150 g/pie³) "y más específicamente" de 2,1 a 4,2 g/l (de 60 a 120 g/pie³).

El material de almacenamiento de NO_x empleado en el circuito catalítico de acuerdo con la presente invención comprende un material de almacenamiento de NO_x que comprende BaCO₃ sobre un soporte de partículas de CeO₂.

5 En una o más realizaciones, se dispone el material de almacenamiento de NO_x sobre un miembro de soporte refractario. Ejemplos de dichos sustratos incluyen, por ejemplo, acero inoxidable, titanio, circonato de aluminio, titanato de aluminio, fosfato de aluminio, cordierita, mullita y corindón. El miembro de soporte se puede emplear como estructura de nido de abeja monolítica, fibras hiladas, papeles metalizados corrugados, materiales en forma de capas, etc.

10 En una aplicación de un vehículo de gasolina, se puede usar un dispositivo catalítico que emplea un catalizador de conversión de tres vías ("TWC") junto con la trampa catalítica de la invención. Dicho dispositivo se puede ubicar en un conducto de gases de escape del motor de combustión interna y se dispone aguas arriba y/o aguas debajo de la trampa catalítica. El catalizador TWC normalmente incluye componentes catalíticos de platino, paladio y rodio dispersados sobre un soporte refractario de elevado área superficial y también puede contener uno o más componentes catalíticos de óxido metálico básico tales como óxidos de hierro, manganeso o níquel. Dichos catalizadores se pueden estabilizar frente a la degradación térmica por medio de expedientes tales como impregnación de un soporte de alúmina activado con uno o más óxidos metálicos de las tierras raras, por ejemplo, ceria. Dichos catalizadores estabilizados pueden soportar temperaturas de operación muy elevadas. Por ejemplo, si se utiliza una técnica de corte de combustible, se pueden soportar temperaturas tan elevadas como 1050 °C en el dispositivo catalítico.

20 Si se emplea el dispositivo catalítico y se ubica aguas arriba de la trampa de la invención, se monta el dispositivo catalítico cerca del colector de gases de escape del motor. En dicha configuración, el catalizador TWC se calienta de forma rápida y proporciona un control eficaz de emisiones de inicio en frío. Una vez que se calienta el motor, el catalizador TWC retira HC, CO y NO_x de la corriente de gases de escape durante la operación estequiométrica o de mezcla rica y HC o O durante la operación de mezcla pobre. En una realización, el catalizador en forma de trampa catalítica se ubica aguas abajo del dispositivo catalítico en el que la temperatura del gas de escape permite una eficacia máxima de la trampa de NO_x. Durante los periodos de operación del motor con mezcla pobre, cuando NO_x pasa a través del catalizador de TWC, se almacena NO_x en la trampa catalítica. La trampa catalítica se desorbe periódicamente y NO_x se reduce hasta nitrógeno en condiciones de operación de motor estequiométricas o de mezcla rica. Si se desea, se puede emplear un dispositivo catalítico que contiene un catalizador de TWC aguas debajo de la trampa de la invención. Dicho dispositivo catalítico sirve para retirar cantidades adicionales de HC y CO a partir de la corriente de gases de escape y, en particular, proporciona la reducción eficaz de NO_x hasta nitrógeno en periodos de operación de motor estequiométricas o de mezcla rica.

30 En una aplicación de vehículo diesel, se puede usar la trampa de NO_x catalítica de acuerdo con las realizaciones de la invención junto con un catalizador de oxidación diesel (DOC), y un filtro de hollín catalizado (CSF); en el que DOC y CSF se colocan bien antes o bien después del dispositivo catalítico de la presente invención. En otra realización de la invención, es posible colocar el catalizador de trampa catalítica de NO_x directamente sobre el medio filtrante.

35 Se pueden aplicar los diversos componentes del material de trampa catalítica al miembro de vehículo refractario, es decir, el sustrato, como mezcla de dos o más componentes o en forma de componentes individuales en etapas secuenciales de manera que resulten fácilmente evidentes para los expertos en la técnica de la fabricación de catalizadores. Un procedimiento típico de fabricación de la trampa catalítica de la presente invención es proporcionar el material de trampa catalítica en forma de revestimiento o capa de revestimiento rugoso sobre las paredes de los conductos de flujo de gas de un miembro de soporte apropiado. Esto se puede conseguir, por medio de impregnación de un material de soporte de óxido metálico refractario en forma de partículas, por ejemplo, gamma alúmina, con uno o más componentes metálicos catalíticos tales como un compuesto de metal precioso, es decir, del grupo del platino, u otros metales nobles o metales de base, secado y calcinación de las partículas de soporte impregnadas y formación de una suspensión acuosa de estas partículas. Las partículas secas de sorbente de NO_x en masa se pueden incluir en la suspensión. Alternativamente, el material de almacenamiento de NO_x o sorbente se puede dispersar en el soporte, preferentemente en una operación de impregnación, como se describe a continuación. Se puede estabilizar térmicamente alúmina activada antes de la dispersión de los componentes catalíticos sobre la misma, como se sabe bien en la técnica, por medio de impregnación con, por ejemplo, una solución de sal soluble de bario, lantano, circonio, metal de las tierras raras u otro precursor de estabilizador apropiado, y secado posterior (por ejemplo, a 110 °C durante una hora) y calcinación (por ejemplo, a 550 °C durante una hora) de la alúmina activada impregnada para formar un óxido metálico estabilizador dispersado sobre la alúmina. Opcionalmente, los catalizadores metálicos de base también se han impregnado en alúmina activada, por ejemplo, por medio de impregnación de una solución de un nitrato metálico de base en las partículas de alúmina y calcinación para proporcionar un óxido metálico de base dispersado en las partículas de alúmina.

50 Posteriormente, se puede sumergir el soporte en una suspensión de alúmina activada impregnada y se puede retirar el exceso de suspensión para proporcionar un revestimiento rugoso de la suspensión sobre las paredes de los conductos de flujo de gas del soporte. A continuación, se seca el soporte revestido y se calienta para proporcionar un revestimiento adherente del componente catalítico y, opcionalmente, el material catalítico de la trampa, sobre las paredes de sus conductos. Posteriormente, se puede sumergir el soporte en una suspensión de partículas finas de componente de material de almacenamiento de NO_x como segundo revestimiento de capa de recubrimiento

depositado sobre la capa de componente catalítico. Se puede combinar un componente de magnesio, por ejemplo, una solución de sal de magnesio tal como nitrato de magnesio, acetato, sulfato, hidróxido, etc., con la suspensión de componente de material de almacenamiento de NO_x o se puede aplicar como tercer revestimiento de capa de recubrimiento depositado sobre la segunda capa del material de almacenamiento de NO_x . A continuación, el soporte se seca y se calcina para proporcionar un miembro de circuito de catalizador terminado de acuerdo con una realización de la presente invención.

Alternativamente, las partículas de alúmina u otro soporte de óxido metálico impregnadas con el componente catalítico se pueden mezclar con partículas en masa o sobre soporte de material de almacenamiento de NO_x en una suspensión acuosa, y esta suspensión mezclada de partículas de componente catalítico y material de almacenamiento de NO_x se puede aplicar en forma de revestimiento a las paredes de los conductos de flujo de gas del soporte. Preferentemente, no obstante, para una dispersión mejorada del material de almacenamiento de NO_x , se sumerge (se pos-sumerge) el revestimiento rugoso de material de componente catalítico, tras el secado y la calcinación, en una solución de un componente (compuesto precursor de material de almacenamiento de NO_x (o complejo) y un compuesto precursor de magnesio (o complejo) para impregnar el revestimiento rugoso con el precursor de material de almacenamiento de NO_x . A continuación, se seca el revestimiento rugoso impregnado y se calcina para proporcionar el material de almacenamiento de NO_x dispersado por todo el revestimiento rugoso.

Durante el uso, se ajusta alternativamente la corriente de gases de escape que se pone en contacto con la trampa catalítico de la presente invención entre las condiciones de operación de mezcla rica/estequiométrica y mezcla pobre, para proporcionar periodos de operación de mezcla pobre y periodos de operación estequiométrica/mezcla rica alternantes. Se entiende que la corriente de gases de escape que se trata puede dar lugar de forma selectiva a una condición de mezcla pobre o estequiométrica/mezcla rica por medio del ajuste de la proporción de aire con respecto a combustible alimentada en el motor que genera el gas de escape o por medio de la inyección periódica de un reductor en el interior de la corriente de gas aguas arriba de la trampa catalítica. Por ejemplo, la composición de la presente invención se adapta bien al tratamiento de gases de escape de motores, incluyendo motores diesel, que operan de forma continua en condiciones pobres. En dicho caso, con el fin de establecer un periodo de operación estequiométrica/mezcla rica, también se puede pulverizar periódicamente un reductor apropiado, tal como un combustible, en el interior del gases de escape inmediatamente aguas arriba de la trampa catalítica de la presente invención para proporcionar al menos condiciones estequiométricas/mezcla rica locales (en la trampa) en intervalos seleccionados. Los motores de combustión parcial de mezcla pobre, tal como los motores de gasolina de combustión parcial de mezcla pobre, están diseñados con controles que provocan que éstos operen en condiciones de mezcla pobre con condiciones estequiométricas o de mezcla rica intermitentes y breves.

Por consiguiente, la invención va destinada a un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que comprende un sustrato y al menos dos capas de revestimiento rugoso. La primera capa de revestimiento rugoso comprende un material de almacenamiento de óxidos de nitrógeno. Se aplica la segunda capa de revestimiento rugoso sobre la parte superior de la primera capa de revestimiento rugoso y comprende rodio. La segunda capa de revestimiento rugoso está sustancialmente libre de cerio y bario.

La segunda capa de revestimiento rugoso comprende sustancialmente solo rodio sobre un soporte de partículas de óxido metálico refractario. Por medio de la separación de rodio a partir de platino, paladio y bario y cerio, se evita que el rodio forme materiales compuestos con bario y aleaciones con otros metales preciosos. Si el metal precioso de la segunda capa forma una aleación con platino, se reduce la actividad de oxidación de NO de platino, y se disminuyen las propiedades de reducción de NO_x del catalizador. El óxido metálico refractario de algunas realizaciones comprende alúmina dopada con hasta un 30 % de zirconia.

La primera capa de revestimiento rugoso de diversas realizaciones puede comprender al menos un metal del grupo del platino seleccionado entre el grupo que consiste en platino, paladio, rodio, iridio y sus mezclas sobre un soporte de partículas de óxido refractarias. Realizaciones adicionales pueden tener bario en la primera capa de revestimiento rugoso.

El catalizador de óxido de nitrógeno de algunas realizaciones tiene una segunda capa de revestimiento rugoso con una carga total de 3,1 a 305 g/l (de 0,05 a 5 g/pulgada³) y es menor que la carga de la primera capa de revestimiento rugoso.

Realizaciones adicionales de la invención van destinadas a sistemas de tratamiento para una corriente de gases de escape de automóvil. El sistema de tratamiento de algunas de estas realizaciones comprende un motor de combustión que opera periódicamente entre condiciones ricas y pobres, un conducto de gases de escape en comunicación con el motor, y un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno como se describe en la presente memoria dispuesto dentro del conducto de gases de escape.

Realizaciones adicionales de la invención van destinadas a procedimientos de preparación de un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno. Los procedimientos incluyen aplicar un revestimiento rugoso inferior a un sustrato, comprendiendo el revestimiento rugoso inferior un material de almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende partículas de soporte de ceria que tienen carbonato de bario sobre un soporte de las partículas de ceria, y al menos un metal del grupo del platino. Se aplica un revestimiento rugoso superior sobre el revestimiento rugoso

inferior, comprendiendo el revestimiento rugoso superior rodio como metal del grupo del platino, en el que el revestimiento rugoso superior está sustancialmente libre de platino, cerio y bario.

Se prepara el revestimiento rugoso inferior por medio de mezcla de una primera solución de compuesto de bario con partículas de ceria para proporcionar una primera mezcla. Se impregna al menos un metal del grupo del platino en alúmina. Se añade una solución de una sal de circonio al metal del grupo de platino impregnado con alúmina, proporcionando de este modo una suspensión y moliendo la suspensión. La primera mezcla se añade a la suspensión y se muele de nuevo. Se reviste de forma fina el sustrato con la suspensión. Se prepara un revestimiento rugoso superior preparando una suspensión que comprende un metal del grupo de platino impregnado con alúmina. Se muele la suspensión y se reviste el sustrato con la suspensión molida para crear un revestimiento superior sobre el revestimiento rugoso inferior, en el que la alúmina de la suspensión de revestimiento rugoso superior está dopada con un 30 % de óxido de circonio. La carga de revestimiento rugoso superior es de hasta 305 g/l (5 g/pulgada³), y menor que la carga del revestimiento rugoso inferior.

Otras realizaciones adicionales están destinadas a un procedimiento para tratar una corriente de gases de escape de automóvil. Estos procedimientos comprenden hacer pasar el gas de escape a través de un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que tiene al menos una estructura de bicapa, con al menos una capa inferior y una capa superior, en el que la capa inferior comprende partículas de soporte de ceria que tienen carbonato de bario sobre un soporte de las partículas de ceria y la capa superior comprende un metal precioso y está sustancialmente libre de cerio y bario como metal individual del grupo del platino.

Las composiciones de catalizador están dispuestas sobre un sustrato. El sustrato puede ser de cualquiera de aquellos materiales que normalmente se usan para preparar los catalizadores, y normalmente comprende un material cerámico o una estructura metálica de nido de abeja. Se puede emplear cualquier sustrato apropiado, tal como un sustrato monolítico del tipo que tiene rugosos, conductos de flujo de gas paralelos que se extienden a través de los mismos desde una cara de entrada o una cara de salida del sustrato, de forma que los conductos son abiertos para el flujo del fluido a través de los mismos (referidos como sustratos de flujo pasante de nido de abeja). Los conductos, que son esencialmente trayectorias rectas desde su entrada de fluido hasta su salida de fluido, están definidos por paredes en las cuales se dispone el material catalítico en forma de revestimiento rugoso para que los gases que fluyen a través de los conductos entren en contacto con el material catalítico. Los conductos de flujo del sustrato monolítico son conductos de paredes finas, que pueden ser de cualquier forma de corte transversal apropiado y tamaño tal como forma trapezoidal, rectangular, cuadrado, sinusoidal, hexagonal, oval, circular, etc. Dichas estructuras pueden contener de 60 a 400 o más aberturas de entrada de gas (es decir, células) por pulgada (2,54 cm) cuadrada de corte transversal.

El sustrato puede también ser un sustrato filtrante de flujo de pared, en el que los conductos están bloqueados de forma alternativa, permitiendo que una corriente gaseosa entre en los conductos desde una dirección (dirección de entrada), para fluir a través de las paredes de los conductos y salir por los conductos desde la otra dirección (dirección de salida). Se puede revestir una composición de catalizador de AMOX y/o SCR sobre el filtro de flujo de pared o flujo pasante. Si se utiliza un sustrato de flujo de pared, el sistema resultante es capaz de retirar materia particulada junto con contaminantes gaseosos. El sustrato de filtro de flujo de pared puede estar formado por materiales comúnmente conocidos en la técnica, tal como cordierita, titanato de aluminio o carburo de silicio. Se entiende que la carga de la composición catalítica sobre el sustrato de flujo de pared depende de las propiedades del sustrato tales como porosidad y espesor de pared, y normalmente es menor que la carga sobre un sustrato de flujo pasante.

El sustrato cerámico puede estar hecho de cualquier material refractario apropiado, por ejemplo, cordierita, cordierita-alúmina, nitruro de silicio, mullita de circonio, espodumeno, alúmina-sílice magnesia, silicato de circonio, silimanita, un silicato de magnesio, circonio, petalita, alfa-alúmina, un aluminosilicato y similares.

Los sustratos útiles para los catalizadores de las realizaciones de la presente invención también pueden ser de naturaleza metálica y estar formados por uno o más metales o aleaciones metálicas. Se pueden emplear los sustratos metálicos con varias formas tales como una lámina corrugada o forma monolítica. Soportes metálicos apropiados incluyen metales resistentes al calor y aleaciones metálicas tales como titanio y acero inoxidable así como también otras aleaciones en las cuales hierro es un componente sustancial o principal. Dichas aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender ventajosamente al menos un 15 % en peso de la aleación, por ejemplo un 10-25 % en peso de cromo, un 3-8 % en peso de aluminio y hasta un 20 % en peso de níquel. Estas aleaciones también contienen cantidades pequeñas o traza de uno o más de otros metales tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. La superficie de los sustratos metálicos se puede oxidar a temperaturas elevadas, por ejemplo, 1000 °C o más elevadas, para mejorar la resistencia frente a la corrosión de las aleaciones por medio de la formación de una capa de óxido sobre las superficies de los sustratos. Dicha oxidación inducida por temperaturas elevadas puede mejorar la adherencia del soporte de óxido metálico refractario y promover catalíticamente los componentes metálicos hasta el sustrato.

Sin pretender limitar la invención en modo alguno, las realizaciones de la presente invención se describen de manera más completa por medio de los siguiente ejemplos.

Ejemplo Comparativo 1

Preparación de la Primera Capa

5 Se mezclaron de forma estrecha BaCO_3 y CeO_2 y se dispersaron finamente con una proporción en peso de 1:3 a 1:10. Se mezcló óxido de cerio que tenía un área superficial BET de 50 a $150 \text{ m}^2/\text{g}$ con una solución de acetato de bario de manera que el material compuesto $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ tenía un contenido de un 10 a un 30 % en peso. Tras la mezcla, posteriormente se secó la suspensión de acetato de bario soluble y CeO_2 a una temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ para obtener una mezcla sólida de acetato de bario y ceria.

10 Tras el secado, posteriormente se calentó la mezcla a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas para formar partículas de ceria que tenían carbonato de bario sobre un soporte de partículas de ceria. El BaCO_3 resultante tuvo un tamaño de cristales de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 nm y ceria tenía un tamaño de cristales de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 10 nm. Los cristales de BaCO_3 y CeO_2 formaron partículas con un tamaño de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 micrómetros. El área superficial BET de la mezcla de partículas es de 30 a $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

Preparación del Componente de Catalizador

15 Para proporcionar un catalizador de almacenamiento de NO_x completamente formulado o trampa catalítica como se ha descrito anteriormente, además de la fabricación de carbonato de bario sobre un soporte de ceria, se puede colocar un metal precioso sobre un soporte de óxido refractario de acuerdo con la siguiente descripción. Se impregnan Pt y Rh sobre Al_2O_3 por medio de un procedimiento de humectación incipiente para dar lugar a un 1,8 por ciento en peso de Pt y un 0,1 por ciento en peso de Rh. Se impregna Pd por separado sobre alúmina hasta obtener
20 una carga de Pd de un 1,4 por ciento en peso.

25 La alúmina tuvo un área superficial BET de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y contenía un 10 % de zirconia. Se preparó una mezcla de 134 g/l (2,2 g/pulgada³) de Pt/Rh alúmina con 37 g/l (0,6 g/pulgada³) de Pd sobre alúmina. Se añadió una solución de acetato de circonio con un contenido de 12 g/l (0,2 g/pulgada³), proporcionando una suspensión con un contenido de sólidos de un 45 %. Se molió esta suspensión con una unidad de molinos de bolas hasta obtener un tamaño de partículas de 12 micrómetros (d_{90}). Se añadió acetato de magnesio a la suspensión y se agitó para disolver, dando como resultado 37 g/l (0,6 g/pulgada³) de óxido de magnesio. A esta mezcla, se añadieron 180 g/l (2,8 g/pulgada³) de $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ de polvo seco y se molió finalmente la suspensión a un pH de 5-6 hasta obtener un tamaño de partícula de 11 micrómetros (d_{90}).

Revestimiento de un Sustrato

30 Se revistieron sustratos cerámicos o metálicos de nido de abeja con la suspensión por medio de revestimiento por inmersión y posteriormente se secaron en un dispositivo de secado y posteriormente se calcinó en un horno con aire a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. El procedimiento de revestimiento posteriormente se repite hasta obtener una carga de 224 a 397 g/l (de 4 a 6,5 g/pulgada³).

Ejemplo 2

35 Se prepararon muestras de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior, con la adición de una segunda capa, como se describe a continuación. Se preparó una suspensión con una carga de metal de 0,2 g/l (5 g/pie³) de rodio sobre un soporte de alúmina y se usó para crear una segunda capa que tenía una capa de revestimiento rugoso de 31 g/l (0,5 g/pulgada³) de rodio, como se describe a continuación con más detalle.

Preparación de una Segunda Capa

40 Se impregna un metal precioso sobre alúmina con un área superficial BET mayor de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Se puede impurificar la alúmina con zirconia hasta un 30 %. Tras la impregnación, se diluye la suspensión de alúmina hasta un 35 % de sólidos con agua. Se ajusta el pH hasta un valor de 3,5 a 4 usando ácido tartárico y/o monoetanolamina (MEA). Posteriormente, se muele la suspensión hasta aproximadamente 12 micrómetros con un molino continuo. Posteriormente, se ajusta el pH hasta 6,5 usando MEA.

45 Para crear una segunda capa o posterior, se reviste un sustrato revestido de nuevo con la suspensión por medio de revestimiento por inmersión y posteriormente se seca en un dispositivo de secado. A continuación, se calcina el sustrato en un horno con aire a una temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Se repite el procedimiento de revestimiento hasta obtener una carga de 6,1 a 62 g/l (de 0,1 a 1 g/pulgada³).

Ejemplo Comparativo 3

50 Se preparan muestras de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior, con la adición de una segunda capa que comprende paladio, como se ha descrito anteriormente. Se preparó una suspensión para obtener una carga de metal del sustrato revestido de 0,4 g/l (10 g/pie³) de paladio y una carga de capa de revestimiento rugoso de la segunda capa de 31 g/l (0,5 g/pulgada³) de alúmina.

Ejemplo Comparativo 4

Se prepararon muestras de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior. La carga total de metal fue de 0,1 g/l (3,6 g/pie³) de Rh, 2,5 g/l (72 g/pie³) de Pt y 0,5 g/l (14,4 g/pie³) de Pd.

Ejemplo 5

- 5 Se prepararon muestras de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior, con la adición de una segunda capa que comprendía rodio, como se ha descrito previamente. Se preparó una suspensión para obtener una carga de metal del sustrato revestido de 0,2 g/l (5 g/pie³) de rodio y se usó para crear una segunda capa que contenía una carga de capa de revestimiento rugoso de 31 g/l (0,5 g/pie³) de alúmina.

Ensayo de la Capacidad de Almacenamiento de NO_x

- 10 Se evaluaron trampas catalíticas tras someter a envejecimiento durante 8 horas a 850 °C. Se ajusta un motor con una proporción de aire/combustible de 11,6 durante 2 minutos a la temperatura deseada para retirar todos los NO_x almacenados y el oxígeno del catalizador. Este modo representa la operación del motor con mezcla rica. Posteriormente, se ajustó el motor a una proporción de aire/combustible de 29,6 con flujo másico de NO_x constante. Este modo representa una operación de motor de mezcla pobre. Durante todo el ensayo, se midió la concentración de NO_x antes y después de la trampa de NO_x usando un analizador de NO_x.
- 15

$$U = \frac{NO_x^{salida\ masa}}{NO_x^{entrada\ masa}} \cdot 100 \quad (1)$$

- Tras 2 minutos de operación con mezcla rica seguido de 60 segundos de operación con mezcla pobre, se ajustó el motor a una operación de mezcla rica de 3 segundos para retirar el NO_x almacenado sin tener emisiones de cola de hidrocarburos y monóxido de carbono. Se repitió este ciclo de 60 segundos mezcla pobre /3 segundos mezcla rica, 20 10 veces para establecer las condiciones de catalizador constantes. Para el periodo de tiempo de los 10 ciclos de mezcla pobre/mezcla rica se calcula la eficacia (U) de NO_x a partir de las concentraciones de NO_x en la entrada y NO_x en la salida por medio de la ecuación (1): la masa de almacenamiento de NO_x en g se calcula por medio de la ecuación (2):

$$NO_x^{masa}(g) = \int NO_x * \dot{V} / V_{ideal} * M_s * 1 / (3,6 * 10^6) dt \quad (2)$$

- 25 NO_x = concentración de NO_x (ppm)
 V = flujo en volumen (m³/h)
 V_{ideal} = volumen molar ideal (l/mol) en STP
 Ms = peso molar de NO₂ (g/mol)
 dt = intervalo de tiempo (s)

- 30 Tras 10 ciclos de mezcla pobre/mezcla rica, se opera el motor durante 1 minuto en condiciones de mezcla rica para retirar los NO_x almacenados por completo. Posteriormente, se opera el motor en condiciones de mezcla pobre hasta que no se almacena más NO_x en la trampa. En estas condiciones, se evalúa la capacidad total de almacenamiento de NO_x. No obstante, para lograr una conversión de NO_x de más de un 80 %, la capacidad de almacenamiento de NO_x a eficacia elevada de NO_x es decisiva.

- 35 Las Figuras 1 y 2 demuestran que los catalizadores de almacenamiento de óxido de nitrógeno de la invención (Ejemplo 2 y Ejemplo 3) tienen un almacenamiento y conversión de NO_x más elevados que el Ejemplo Comparativo 1. Estas muestras se sometieron a envejecimiento en un horno durante 4 horas a 800 °C.

La Figura 3 muestra que el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno de la invención tiene un almacenamiento de NO_x mayor a una eficacia de un 85 %, con respecto al Ejemplo Comparativo 1.

- 40 Las Figura 4 y 5 muestran el efecto del espesor del revestimiento superior de rodio/alúmina. Se sometieron las muestras a envejecimiento durante 25 horas a una temperatura de 800 °C. El valor de λ para estas mediciones fue de 1,02. El espesor del revestimiento superior, 31 g/l (0,5 g/pulgada³) vs, 61 g/l (1 g/pulgada³) no tiene un efecto significativo sobre la conversión de NO_x. No obstante, el catalizador con el revestimiento superior con 31 g/l (0,5 g/pulgada³) dio como resultado un mejor almacenamiento de NO_x a una eficacia de un 85 %, en el intervalo de ensayo.
- 45

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que comprende:

un sustrato;

una primera capa de revestimiento rugoso sobre el sustrato, comprendiendo la primera capa de revestimiento rugoso un material de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que comprende partículas de soporte de ceria que tienen carbonato de bario soportado sobre las partículas de ceria; y

una segunda capa de revestimiento rugoso sobre la primera capa de revestimiento rugoso que comprende un metal individual del grupo del platino, estando la segunda capa de revestimiento rugoso sustancialmente libre de platino, cerio y bario, en el que el metal del grupo del platino individual es rodio, y

en el que rodio está sobre un soporte de partículas de óxido metálico refractarias que comprenden alúmina dopada con hasta un 30 % de zirconia.

2. El catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno de la reivindicación 1, en el que el óxido metálico refractario comprende alúmina dopada con de un 5 % a un 30 % de zirconia.

3. El catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno de la reivindicación 1 o 2, en el que la primera capa de revestimiento rugoso comprende además al menos un miembro de metales del grupo del platino seleccionado entre el grupo que consiste en platino, paladio, rodio, iridio y sus mezclas sobre un soporte de partículas de óxido refractarias.

4. El catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sustrato comprende un sustrato de nido de abeja que comprende una pluralidad de conductos que se extienden longitudinalmente formados por paredes que se extienden longitudinalmente que unen y definen dichos conductos, comprendiendo los conductos unos conductos de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y conductos de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto.

5. El catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la carga total de la segunda capa de revestimiento rugoso es de 3,1 a 305 g/l y es menor que la carga de la primera capa de revestimiento rugoso.

6. Un sistema de tratamiento para una corriente de gases de escape de un automóvil, que comprende:

un motor de combustión que opera periódicamente entre condiciones de mezcla pobre y mezcla rica;

un conducto de gases de escape en comunicación con el motor;

y un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 dispuesto dentro del conducto de gases de escape.

7. Un procedimiento de fabricación de un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que comprende:

aplicar un revestimiento rugoso inferior a un sustrato, comprendiendo el revestimiento rugoso inferior un material de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que comprende partículas de soporte de ceria que tienen carbonato de bario sobre un soporte de partículas de ceria; y al menos un metal del grupo del platino;

aplicar un revestimiento rugoso superior sobre el revestimiento rugoso inferior, comprendiendo el revestimiento rugoso superior un metal individual del grupo del platino, en el que el revestimiento rugoso superior está sustancialmente libre de platino, cerio y bario,

en el que el metal individual del grupo del platino es rodio, y

en el que el revestimiento rugoso superior se prepara por medio de mezcla de una primera solución de carbonato de bario, con partículas de ceria para proporcionar una primera mezcla, impregnar la alúmina con al menos un metal del grupo del platino, añadir una solución de una sal de circonio al metal del grupo del platino impregnado con alúmina para proporcionar una suspensión, moler la suspensión, añadir la primera mezcla a la suspensión para proporcionar una suspensión mezclada, moler la suspensión mezclada; y revestir el sustrato con la suspensión molida;

en el que el revestimiento rugoso superior se prepara fabricando una suspensión de revestimiento rugoso superior que comprende un metal del grupo del platino impregnado con alúmina, moliendo la suspensión;

en el que se reviste la suspensión de revestimiento rugoso superior molida sobre el revestimiento rugoso inferior del sustrato, y en el que la alúmina de la suspensión de revestimiento rugoso superior está dopada con hasta un 30 % de zirconia.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la alúmina de la suspensión de revestimiento rugoso superior está dopada con un 5 % a un 30 % de zirconia.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que el revestimiento rugoso superior tiene una carga de 3,1 a 305 g/l y es menor que la carga del revestimiento rugoso inferior.

- 5 10. Un procedimiento para tratar una corriente de gases de escape de automóvil que comprende hacer pasar el gas de escape a través de un catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno que tiene al menos una estructura bicapa, con al menos una capa inferior y una capa superior, en el que la capa inferior comprende partículas de soporte de ceria que tienen carbonato de bario sobre un soporte de las partículas de soporte de ceria y la capa superior comprende un metal individual del grupo del platino y está sustancialmente libre de cerio y bario, en el que el metal individual del grupo del platino es rodio, y en el que el catalizador de almacenamiento de óxidos de nitrógeno es un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o un catalizador que se puede obtener, o que se obtiene, por medio de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.

Fig. 1

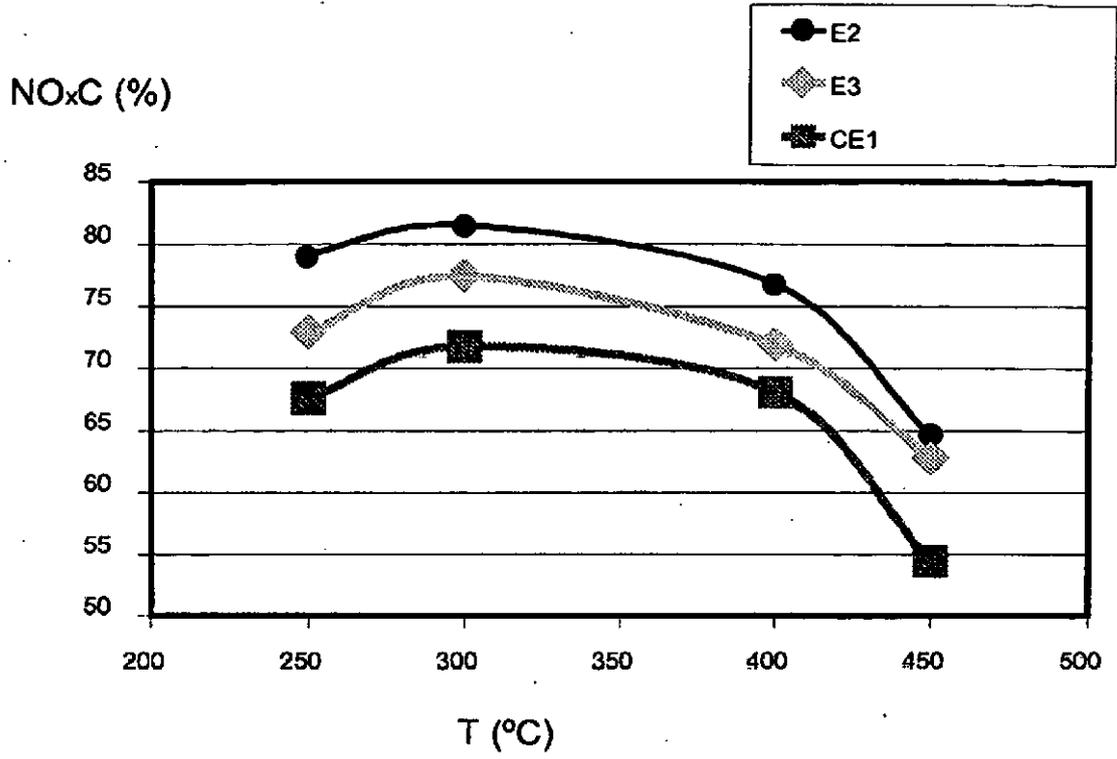


Fig. 2

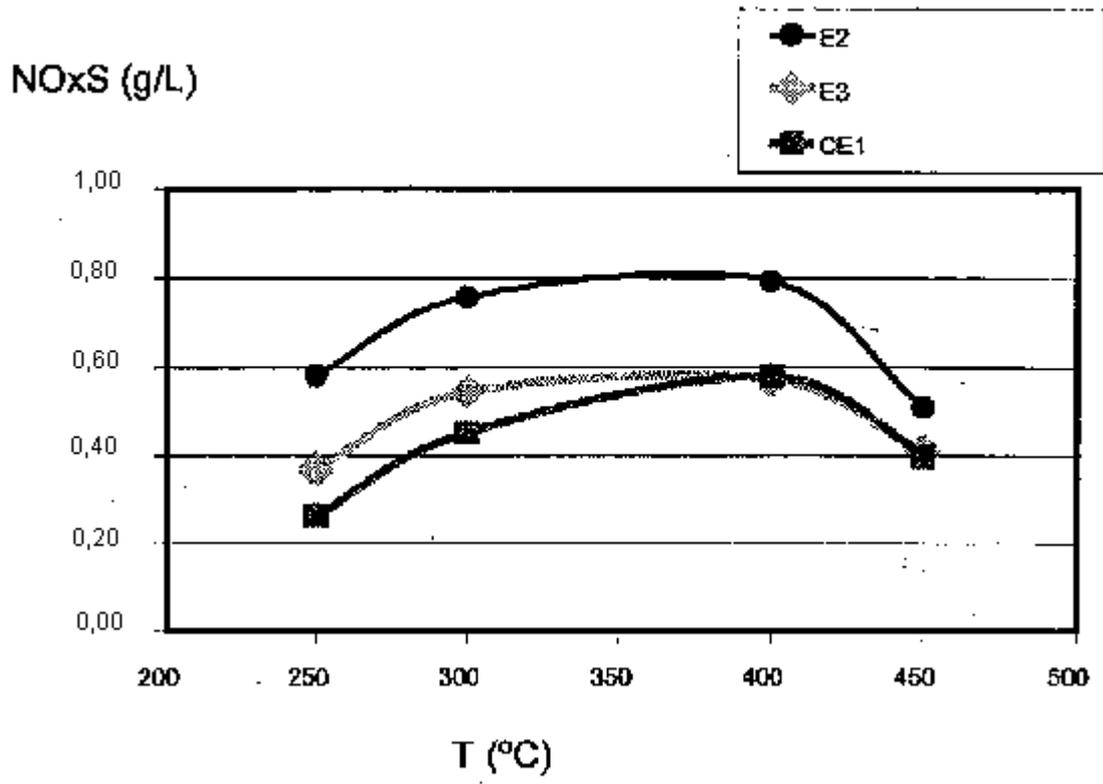


Fig. 3

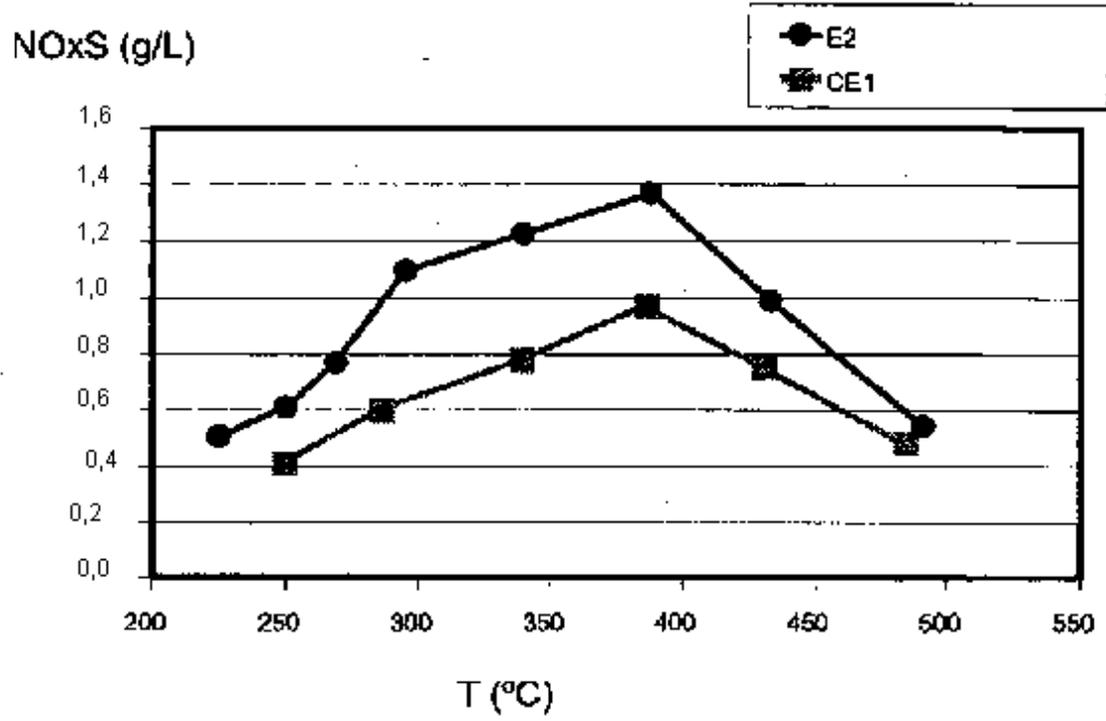


Fig. 4

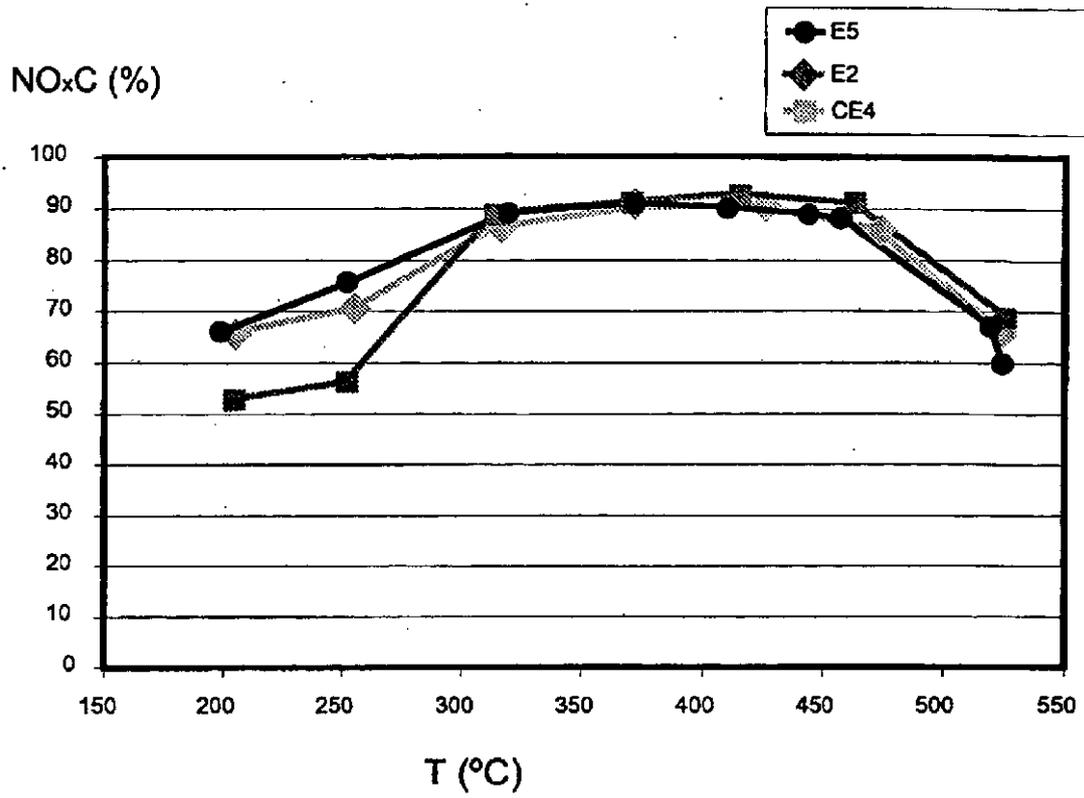


Fig. 5

