

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 736**

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 13172000 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017** **EP 2644271**

54 Título: **Catalizador de almacenamiento de NO_x y proceso para la extinción de NO_x**

30 Prioridad:

29.11.2006 US 564494

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

22.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 650 736 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizador de almacenamiento de NO_x y proceso para la extinción de NO_x

Campo técnico

5 La invención se refiere a un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende un material de captura catalítico y un material de almacenamiento de NO_x y un proceso para la extinción de NO_x en una corriente de gases de escape generada por un motor de combustión interna que opera alternativamente entre condiciones pobres y estequiométricas o ricas.

Técnica antecedente

10 La emisión de óxidos de nitrógeno ("NO_x") de los motores de combustión pobre (descritos a continuación) debe reducirse para cumplir con los estándares de regulación de emisiones. Los catalizadores de automóviles convencionales de conversión de tres vías ("TWC") son adecuados para reducir los contaminantes de NO_x, monóxido de carbono ("CO") e hidrocarburos ("HC") en el escape de los motores operados en condiciones estequiométricas de aire/combustible. La proporción precisa de aire a combustible que da como resultado
15 condiciones estequiométricas varía con las proporciones relativas de carbono e hidrógeno en el combustible. Una relación de aire a combustible ("A/F") de 14.65:1 (peso de aire a peso del combustible) es la relación estequiométrica correspondiente a la combustión de un combustible de hidrocarburo, como la gasolina, con una fórmula promedio CH_{1.88}. El símbolo λ se usa así para representar el resultado de dividir una relación A/F particular por la relación A/F estequiométrica para un combustible dado, de modo que; $\lambda = 1$ es una mezcla estequiométrica, $\lambda > 1$ es una mezcla pobre en combustible y $\lambda < 1$ es una mezcla rica en combustible.

20 Los motores, especialmente los motores alimentados con gasolina que se utilizarán para automóviles de pasajeros y similares, están siendo diseñados para funcionar en condiciones pobres como una medida de ahorro de combustible. Tales futuros motores se conocen como "motores de combustión pobre". Es decir, la relación de aire a combustible en las mezclas de combustión suministradas 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) para
25 que los gases de escape resultantes sean "pobres", es decir, los gases de escape son relativamente altos en contenido de oxígeno. Aunque los motores de combustión pobre proporcionan un mayor ahorro de combustible, tienen la desventaja de que los catalizadores TWC convencionales no son efectivos para reducir las emisiones de NO_x de tales motores debido al exceso de oxígeno en el escape. Los intentos de superar este problema han incluido el funcionamiento de motores de combustión pobre con breves períodos de operación rica en combustible (los
30 motores que funcionan de esta manera a veces se denominan "motores de combustión pobre parcial"). El escape de dichos motores se trata con un catalizador/absorbente de NO_x que almacena NO_x durante los períodos de operación pobre (rica en oxígeno), y libera el NO_x almacenado durante los períodos de operación ricas (ricos en combustible). Durante períodos de operación rica (o estequiométrica), el componente catalizador del catalizador/absorbente de NO_x promueve la reducción de NO_x a nitrógeno por reacción de NO_x (incluyendo NO_x
35 liberado del sorbente de NO_x) con HC, CO y/o hidrógeno presente en el escape.

Los motores diésel proporcionan una mejor economía de combustible que los motores de gasolina y funcionan normalmente el 100% del tiempo en condiciones pobres, donde la reducción de NO_x es difícil debido a la presencia de exceso de oxígeno. En este caso, el sorbente de catalizador/NO_x es efectivo para almacenar NO_x. Como en el caso de la aplicación de combustión pobre parcial a la gasolina, después del modo de almacenamiento de NO_x, se
40 debe utilizar una condición rica transitoria para liberar/reducir el NO_x almacenado a nitrógeno. En el caso del motor diésel, esta condición de reducción transitoria requerirá una calibración única del motor o la inyección de un combustible diésel en el escape para crear el siguiente entorno reductor.

Se han utilizado componentes de almacenamiento de NO_x (sorbentes) incluyendo óxidos de metales alcalinotérreos, como óxidos de Mg, Ca, Sr y Ba, óxidos de metales alcalinos tales como óxidos de Li, Na, K, Rb y Cs, y óxidos de
45 metales de tierras raras tales como óxidos de Ce, La, Pr y Nd en combinación con catalizadores de metales preciosos como el platino dispersado en un soporte de alúmina, en la purificación de los gases de escape de un motor de combustión interna. Para el almacenamiento de NO_x, generalmente se prefiere la baria porque forma nitratos en la operación del motor pobre y libera los nitratos con relativa facilidad en condiciones ricas. Sin embargo, los catalizadores que usan baria para el almacenamiento de NO_x presentan un problema en la aplicación práctica, particularmente cuando los catalizadores envejecen por exposición a altas temperaturas y condiciones de operación
50 pobres. Después de tal exposición, tales catalizadores muestran una marcada disminución en la actividad catalítica para la reducción de NO_x, particularmente a baja temperatura (200 a 350 ° C) y alta temperatura (450 ° C a 600 ° C) en condiciones de funcionamiento. Además, los absorbentes de NO_x que incluyen baria presentan la desventaja de que cuando se exponen a temperaturas superiores a 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 sinterizarse y a formar compuestos con
55 materiales de soporte, lo que conduce a la pérdida de capacidad de almacenamiento de NO_x.

5 Se han reportado materiales de almacenamiento de NO_x que comprenden bario fijado a partículas de ceria, y estos materiales de NO_x han exhibido propiedades de envejecimiento térmico mejoradas en comparación con los materiales de catalizador descritos anteriormente. El documento EP 0 982 066 describe la preparación de un catalizador que comprende bario sobre ceria (polvo) mediante impregnación. Dicho catalizador se usa para la reducción de NO_x en una corriente de escape generada por un motor, que opera periódicamente alternativamente entre condiciones pobres y ricas. A pesar de estas mejoras, existe una necesidad constante de mejorar el rendimiento de los materiales de almacenamiento de NO_x, particularmente la capacidad de estos materiales para operar en un amplio rango de temperaturas y para operar de manera efectiva después de la exposición a altas temperaturas. También es deseable mejorar la cinética de la oxidación de NO_x (requerida antes del almacenamiento de NO_x) y la cinética de reducción de NO_x (requerida después de la liberación de NO_x). Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar materiales y métodos de almacenamiento de NO_x mejorados para su fabricación.

Resumen

15 La presente invención se refiere a un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende un material de captura catalítico que comprende un componente catalítico eficaz para promover la reducción de NO_x en condiciones estequiométricas o ricas dispuestas en un soporte de óxido de metal refractario, y un material de almacenamiento de óxido de nitrógeno eficaz para absorber el NO_x bajo condiciones pobres y desorción y reducción del NO_x a nitrógeno bajo condiciones estequiométricas o ricas, y un miembro portador refractario, en donde el material de trampa catalítica está dispuesto en el miembro portador refractario, y en donde el material de almacenamiento de NO_x se puede obtener mezclando una solución de bario con las partículas de ceria, secar por pulverización las partículas, calentar las partículas secadas por pulverización y recubrir las partículas sobre un sustrato.

20 El material de almacenamiento de óxido de nitrógeno comprende ceria partículas secadas por pulverización que tienen BaCO₃ o una mezcla de BaCO₃ y MgCO₃ soportado sobre las partículas de ceria donde el material de almacenamiento de NO_x se puede obtener mezclando una solución de bario con las partículas de ceria, secando las partículas por aspersión, calentando las partículas secadas por pulverización y cubriendo un sustrato.

Además, la presente invención se refiere a métodos para extinguir el óxido de nitrógeno en una corriente de gas de escape.

30 En ciertas realizaciones, el revestimiento del catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno comprende además al menos un miembro de metales del grupo del platino seleccionados del grupo que consiste en platino, paladio, rodio, iridio y mezclas de los mismos soportados sobre partículas de óxido refractario.

Las partículas de óxido refractario se pueden seleccionar del grupo que consiste en óxido de aluminio, óxido mixto de aluminio y óxido de zirconio, óxido mixto de aluminio y óxido de lantano, óxido mixto de aluminio y óxido de cerio, óxido mixto de aluminio y óxido de magnesio y óxido de alúmina mezclado con uno o más de zirconia y lantana.

35 En otra realización, el material de trampa catalítica incluye un componente catalítico de metal precioso eficaz para oxidar NO a NO₂ bajo condiciones pobres y que promueve la reducción de NO_x liberado a nitrógeno en condiciones estequiométricas o ricas soportadas en un óxido de metal refractario. Se describe adicionalmente un método para fabricar un material de almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende mezclar una solución de bario con partículas de ceria, secar por pulverización las partículas, calentar las partículas secadas por pulverización, mezclar las partículas compuestas con un catalizador soportado de metal precioso y recubrir la mezcla de suspensión de partículas en un sustrato.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico que muestra la eficacia de conversión de óxido de nitrógeno de un catalizador de acuerdo con una realización de la invención y un catalizador de referencia comparativo;

45 La Fig. 2 es un gráfico que compara la capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno de diversos catalizadores;

La Fig. 3 es un gráfico que compara la capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno de los catalizadores;

La Fig. 4 es un gráfico que compara la capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno de dos catalizadores;

La figura 5 es un gráfico que compara la capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno de dos catalizadores; y

50 La Fig. 6 es una imagen SEM de material compuesto de BaCO₃/CeO₂ secado por pulverización y calcinado.

Descripción detallada

Antes de describir varias realizaciones a modo de ejemplo de la invención, debe entenderse que la invención no está limitada a los detalles de las etapas de construcción o proceso expuestas en la siguiente descripción. La invención es capaz de otras realizaciones y de practicarse o llevarse a cabo de varias maneras.

5 De acuerdo con una o más realizaciones de la invención, la sinterización de Ba y la formación del compuesto de Ba se reduce en las condiciones de tensión térmica en un gas de escape de un motor de combustión pobre. El material de almacenamiento de NO_x según la presente invención demuestra una capacidad de almacenamiento de NO_x mejorada después del envejecimiento térmico cuando se usa en una trampa catalítica.

10 Se describen a continuación los métodos de fabricación de materiales de almacenamiento de NO_x y trampas catalíticas que incluyen estos materiales de almacenamiento.

15 La presente invención se refiere a un proceso para la reducción de NO_x en una corriente de gas de escape generada por un motor de combustión interna que opera alternativamente entre condiciones pobres y estequiométricas o ricas, que comprende localizar el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno de la presente invención en un conducto de escape del motor y tratamiento de la corriente de gases de escape con el catalizador por lo que al menos parte del NO_x en la corriente de gases de escape es adsorbido por el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno durante los períodos de condiciones pobres y es desorbido de la trampa catalítica y reducido a nitrógeno durante los períodos de condiciones estequiométricas o ricas.

20 El soporte de óxido metálico refractario del catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno de la presente invención puede ser de naturaleza porosa y tiene un área superficial elevada tal como alúmina, por ejemplo, gamma-alúmina. Otros materiales de soporte adecuados incluyen titania, titania-alúmina, zirconia, zirconia-alúmina, barialúmina, lantana-alúmina, lantana-zirconia-alúmina, titania-zirconia, y mezclas de los mismos. Deseablemente, el soporte de óxido de metal refractario tendrá un área superficial de entre 5 y 350 m²/g, y más particularmente entre 100 y 200 m²/g. Típicamente, el soporte estará presente en el sustrato revestido en la cantidad de 0,09 a 0,43 g/cm³ (1,5 a aproximadamente 7,0 g/in³), por ejemplo entre 0,18 y 0,37 g/cm³ (3 y 6 g/in³). Un material de soporte 25 adecuado para el metal precioso es la alúmina, que puede estar dopado con uno o más materiales diferentes. La alúmina que tiene un área superficial BET de 200 m²/g y dopada con 10% -30% de ZrO₂ y 1% -4% de LaO dio buenos resultados.

30 En una o más realizaciones de la presente invención, el componente catalítico comprende preferiblemente un componente de metal precioso, es decir, un componente de metal del grupo del platino. Los componentes de metales preciosos adecuados incluyen platino, paladio, rodio y mezclas de los mismos. El componente catalítico típicamente estará presente en una cantidad de 0.71 a 7.06 g/l (20 a 200 g/pie³), más específicamente, de 2.11 a 4.23 g/l (60 a 120 g/pie³).

35 El material de almacenamiento de NO_x empleado en el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno según las realizaciones de la presente invención comprende un material de almacenamiento de NO_x secado por pulverización que comprende BaCO₃ soportado sobre partículas de CeO₂.

Ejemplos del miembro portador refractario incluyen, por ejemplo, acero inoxidable, titanio, zirconato de aluminio, titanato de aluminio, fosfato de aluminio, cordierita, mullita y corindón. El miembro de soporte se puede emplear como una estructura de panal de abejas monolítica, fibras hiladas, láminas corrugadas, materiales estratificados, etc.

40 En una aplicación de vehículo a gasolina, se puede usar un dispositivo catalítico que emplea un catalizador de conversión de tres vías ("TWC") junto con el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno de la invención. Tal dispositivo estará ubicado en un conducto de escape del motor de combustión interna y estará dispuesto corriente arriba y/o corriente abajo de la trampa catalítica. El catalizador de TWC incluiría típicamente componentes catalíticos de platino, paladio y rodio dispersados en un soporte refractario de alta área superficial y también puede 45 contener uno o más componentes catalíticos de óxido de metal base tales como óxidos de hierro, manganeso o níquel. Dichos catalizadores pueden estabilizarse frente a la degradación térmica mediante expedientes tales como impregnar un soporte de alúmina activado con uno o más óxidos de metales de tierras raras, por ejemplo, ceria. Tales catalizadores estabilizados pueden soportar temperaturas de operación muy altas. Por ejemplo, si se utiliza una técnica de corte de combustible, pueden mantenerse temperaturas tan altas como 1050 °C en el dispositivo 50 catalítico.

Si el dispositivo catalítico se emplea y se localiza corriente arriba del catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno de la invención, el dispositivo catalítico se montaría cerca del colector de escape del motor. En tal disposición, el catalizador TWC se calentará rápidamente y proporcionará un control eficiente de la emisión de arranque en frío. Una vez que el motor se caliente, el catalizador TWC eliminará HC, CO y NO_x de la corriente de

gas de escape durante la operación estequiométrica o rica y HC y CO durante la operación pobre. El catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno de la invención estaría posicionado aguas abajo del dispositivo catalítico en el que la temperatura del gas de escape permite la máxima eficacia de la trampa de NO_x. Durante los períodos de operación del motor pobre, cuando el NO_x pasa a través del catalizador TWC, NO_x se almacena en el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno. El catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno se desorbe periódicamente y el NO_x se reduce a nitrógeno en periodos de operación estequiométrica o rica en el motor. Si se desea, puede emplearse un dispositivo catalítico que contiene un catalizador de TWC corriente abajo del catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno de la invención. Tal catalizador servirá para eliminar cantidades adicionales de HC y CO de la corriente de gas de escape y, en particular, proporcionará una reducción eficiente del NO_x a nitrógeno en periodos de funcionamiento de motor estequiométrico o rico.

En una aplicación de vehículo diesel, la trampa de NO_x catalítica según las realizaciones de la invención se puede usar junto con un catalizador de oxidación de diesel (DOC) y un filtro de hollín catalizado (CSF); donde DOC y CSF se colocan antes o después del catalizador de esta invención. En otra realización de la invención, es posible colocar el catalizador de trampa de NO_x directamente sobre el medio de filtro.

Los diversos componentes del material de trampa catalítica se pueden aplicar al miembro portador refractario, es decir, el sustrato, como una mezcla de dos o más componentes o como componentes individuales en etapas secuenciales de una manera que será fácilmente evidente para aquellos expertos en la técnica de fabricación de catalizadores. Un método típico para fabricar la trampa catalítica de la presente invención es proporcionar el material de la trampa catalítica como un recubrimiento o capa de recubrimiento de lavado en las paredes de los pasos de flujo de gas de un miembro de soporte adecuado. Esto puede lograrse impregnando un material de soporte de óxido metálico refractario en partículas finas, por ejemplo gamma alúmina, con uno o más componentes metálicos catalíticos tales como un metal precioso, es decir, grupo de platino, compuesto u otros metales nobles o metales básicos, secando y calcinando las partículas de soporte impregnadas y formando una suspensión acuosa de estas partículas. Las partículas secadas por pulverización del sorbente de NO_x a granel se pueden incluir en la suspensión. Alternativamente, el material de almacenamiento de NO_x o sorbente se puede dispersar en el soporte, preferiblemente en una operación de impregnación, como se describe a continuación. La alúmina activada puede estabilizarse térmicamente antes de dispersar los componentes catalíticos, como es bien conocido en la técnica, impregnando con, por ejemplo, una solución de una sal soluble de bario, lantano, zirconio, metal de tierras raras u otro precursor estabilizador adecuado, y posteriormente secar (por ejemplo, a 110 °C durante una hora) y calcinar (por ejemplo, a 550 °C durante una hora) la alúmina activada impregnada para formar un óxido de metal estabilizador dispersado sobre la alúmina. Los catalizadores de metales básicos también pueden impregnarse opcionalmente en la alúmina activada, por ejemplo, impregnando una solución de un nitrato de metal base en las partículas de alúmina y calcinando para proporcionar un óxido de metal base dispersado en las partículas de alúmina.

El portador puede sumergirse entonces en la suspensión de alúmina activada impregnada y eliminar la suspensión en exceso para proporcionar un recubrimiento delgado de la suspensión sobre las paredes de los pasos de flujo de gas del soporte. El portador recubierto se seca y se calcina a continuación para proporcionar un revestimiento adherente del componente catalítico y, opcionalmente, el material de trampa catalítica, a las paredes de los pasos del mismo. El vehículo puede sumergirse entonces en una suspensión de partículas finas de componente del material de almacenamiento de NO_x como un segundo recubrimiento o capa superior depositado sobre la capa de componente catalítico. Un componente de magnesio, por ejemplo, una solución de una sal de magnesio tal como nitrato de magnesio, acetato, sulfato, hidróxido, etc., se puede combinar con la suspensión de componente del material de almacenamiento de NO_x o se puede aplicar como un tercer revestimiento o capa superior depositado sobre la segunda capa del material de almacenamiento de NO_x. El portador se seca y se calcina a continuación para proporcionar un miembro de trampa de catalizador final de acuerdo con una realización de la presente invención.

Alternativamente, la alúmina u otras partículas de soporte impregnadas con el componente catalítico se pueden mezclar con partículas sólidas o soportadas del material de almacenamiento de NO_x en una suspensión acuosa, y esta suspensión mixta de partículas de componente catalítico y partículas de material de almacenamiento de NO_x se pueden aplicar como un revestimiento a las paredes de los pasos de flujo de gas del transportador. Preferiblemente, sin embargo, para una dispersión mejorada del material de almacenamiento de NO_x, la capa de recubrimiento de lavado de material de componente catalítico, después de secarse y calcinarse, se sumerge (se sumerge) 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 la capa de recubrimiento de lavado con el precursor de material de almacenamiento de NO_x. La capa de recubrimiento de lavado impregnada se seca y se calcina a continuación para proporcionar el material de almacenamiento de NO_x dispersado por toda la capa de recubrimiento de lavado.

Pueden aplicarse capas discretas separadas de recubrimiento de lavado en sucesivas operaciones de impregnación/secado/calcinación, por ejemplo, para proporcionar una capa de recubrimiento de lavado inferior que contiene un componente catalítico de platino en una capa de recubrimiento de lavado inferior y un componente catalítico de paladio y/o rodio en una capa de recubrimiento de lavado superior. El material de almacenamiento de NO_x puede dispersarse por impregnación en las capas superior e inferior.

- En uso, la corriente de gas de escape que se pone en contacto con el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno de la presente invención se ajusta alternativamente entre condiciones operativas pobres y estequiométricas/ricas para proporcionar períodos operativos pobres alternos y períodos de funcionamiento estequiométricos/ricos. Se entenderá que la corriente de gas de escape que se está tratando puede hacerse selectivamente pobre o estequiométrica/rica ajustando la relación de aire a combustible alimentada al motor que genera el escape o inyectando periódicamente un reductor en la corriente de gas corriente arriba de la trampa catalítica. Por ejemplo, la composición de la presente invención es muy adecuada para tratar los gases de escape de los motores, incluidos los motores diesel, que funcionan de forma continua pobre. En tal caso, para establecer un período operativo estequiométrico/rico, se puede pulverizar periódicamente un reductor adecuado, tal como combustible, en el escape inmediatamente corriente arriba de la trampa catalítica de la presente invención para proporcionar (en la trampa catalítica) condiciones estequiométricas/ricas al menos locales a intervalos seleccionados. Los motores parciales de combustión pobre, como los motores de gasolina de combustión pobre parcial, están diseñados con controles que hacen que funcionen con condiciones breves, intermitentes, ricas o estequiométricas.
- 5 Se describe aquí un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende:
- un revestimiento sobre un sustrato, comprendiendo el recubrimiento un material de almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende partículas de ceria que tienen un óxido alcalinotérreo soportado sobre las partículas, teniendo la ceria un tamaño de cristalita entre aproximadamente 10 y 20 nm y el óxido alcalinotérreo que tiene un tamaño de cristalita entre aproximadamente 20-40 nm.
- 20 Preferiblemente, de acuerdo con el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno descrito, el revestimiento comprende además al menos un miembro de metales del grupo del platino seleccionados del grupo que consiste en platino, paladio, rodio, iridio y mezclas de los mismos soportados en partículas de óxido refractario, en donde las partículas de óxido refractario se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en óxido de aluminio, óxido de aluminio mezclado y óxido de circonio, óxido de aluminio mezclado y óxido de lantano, óxido de aluminio mezclado y óxido de cerio, óxido de aluminio mezclado y óxido de magnesio y óxido de alúmina mezclado con uno o más de zirconia y lantana, donde alternativamente, se prefiere que las partículas de ceria tengan un tamaño de partícula de entre aproximadamente 5 micrómetros y aproximadamente 50 micrómetros y un área superficial BET de aproximadamente 30 a 80 m²/g, y en donde preferiblemente las partículas de ceria tengan un volumen medio de poro de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5 ml/g, en donde más preferiblemente los poros en las partículas de ceria tienen un diámetro promedio de poro de entre aproximadamente 3 nm y aproximadamente 30 nm, y en el que además se prefiere alternativamente que el catalizador muestre una capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno mejorada después del envejecimiento a 850°C durante 50 horas a una relación estequiométrica de combustible en aire en comparación con un catalizador, que no tiene partículas de ceria secadas por pulverización con baria soportada sobre las partículas de ceria.
- 30 Se describe adicionalmente aquí un método para fabricar un material de almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende mezclar una solución de bario con partículas de ceria, secar por pulverización las partículas, calentar las partículas secadas por pulverización, y revestir las partículas sobre un sustrato.
- 35 Preferiblemente, según el método descrito, las partículas de ceria tienen un área superficial de entre aproximadamente 50 y aproximadamente 150 m²/g antes del secado por pulverización, más preferiblemente las partículas de ceria tienen un tamaño de partícula de entre aproximadamente 5 micrómetros y aproximadamente 20 micrómetros. y aún más preferiblemente, las partículas de ceria tienen un volumen medio de poro de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5 ml/g.
- 40 Se prefiere adicionalmente según el método descrito que los poros en las partículas de ceria tengan un diámetro de poro promedio de entre aproximadamente 3 nm y aproximadamente 30 nm.
- 45 Se prefiere aún más según el método descrito que el material de almacenamiento de nitrógeno muestre una capacidad de almacenamiento de óxido de nitrógeno mejorada después del envejecimiento a 850°C durante 50 horas a una relación estequiométrica de combustible en aire en comparación con un catalizador que no se haya secado por pulverización partículas de ceria con baria soportada en las partículas de ceria.
- 50 Sin pretender limitar la invención de ninguna manera, las realizaciones de la presente invención se describirán más completamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Preparación de material de almacenamiento de NO_x

5 Se mezclaron BaCO_3 y CeO_2 íntimamente y se dispersaron finamente en una relación en peso de entre aproximadamente 1:3 y aproximadamente 1:5. El óxido de cerio que tiene un área superficial BET de entre aproximadamente 50-150 m^2/g se mezcló con una solución de acetato de bario de manera que el compuesto $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ tenía un contenido de BaCO_3 de aproximadamente 10-30% en peso. Después de mezclar, la suspensión de acetato de bario soluble y CeO_2 se secó luego por pulverización 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 pulverización, la mezcla se calentó entonces a aproximadamente 550 °C a 800 °C durante aproximadamente 2 horas para formar partículas de ceria que tenían carbonato de bario soportado sobre las partículas de ceria. El BaCO_3 resultante tenía un tamaño de cristalita de entre aproximadamente 20 y 40 nm. Los cristallitos de BaCO_3 y CeO_2 formaron partículas con un tamaño de entre aproximadamente 5 y 50 micrómetros. El área superficial BET de la mezcla en partículas está entre aproximadamente 30 y 80 m^2/g .

Preparación del componente catalítico

15 Para proporcionar un catalizador de almacenamiento de NO_x totalmente formulado o una trampa catalítica como se describió anteriormente, además de la fabricación de carbonato de bario soportado sobre ceria, un metal precioso puede soportarse sobre un óxido refractario según la siguiente descripción. Se impregnan Pt y Rh en Al_2O_3 mediante un procedimiento de humedad incipiente para producir 1,8 por ciento en peso de Pt y 0,1 por ciento en peso de Rh. El Pd se impregna por separado en alúmina a una carga de Pd de 1,4 por ciento en peso.

20 Una mezcla de suspensión que contiene aproximadamente 34% en peso de alúmina previamente mezclada con Pt/Rh, aproximadamente 9% en peso de Pd sobre alúmina, una solución de acetato de zirconio con un contenido de aproximadamente 3% en peso de ZrO_2 , acetato de magnesio para producir 9% en peso MgO , y 45% en peso de polvo secado con pulverización de $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ se muele a pH 6-8 hasta que se obtiene un tamaño de partícula de 11 micras (d90).

Recubrimiento de un sustrato

25 Los sustratos en panal de abejas de cerámica o metálicos se recubren con la suspensión espesa en un secador y luego se secan en un secador y posteriormente se calcinan en un horno bajo aire a aproximadamente 450 °C-550 °C. El procedimiento de recubrimiento se repite luego hasta que se logra una carga de aproximadamente 0.2-0.4 g/cm^3 (4-6.5 $\text{g}/\text{pulgadas}^3$). El recubrimiento sobre el catalizador de tipo panal comprende aproximadamente 3-30 micras de partículas de $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ y partículas de alúmina de aproximadamente 1-20 micras. BaCO_3 se fija dentro de los poros de las partículas de ceria de tal forma que no migra a las partículas de alúmina. Se cree que el contacto de BaCO_3 y alúmina conduciría a la formación de compuestos inactivos $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al envejecer, que tiene una capacidad de almacenamiento de NO_x reducida en comparación con BaCO_3 .

Ejemplo comparativo 2

Se prepararon muestras de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior, excepto que la solución de acetato de bario/ceria no se secó por pulverización.

35 Ejemplo 3

Prueba de capacidad de almacenamiento de NO_x

Se prepararon dos trampas catalíticas, se preparó una primera trampa catalítica de acuerdo con el Ejemplo 1 y se preparó una trampa catalítica comparativa de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2. Ambas trampas catalíticas A se evaluaron después del envejecimiento durante 8 horas a 850 °C.

40 Ambas trampas catalíticas se evaluaron de la siguiente manera. Se ajustó un motor a una relación aire/combustible de 11,6 durante 2 minutos a la temperatura deseada para eliminar todo el NO_x y el oxígeno almacenados del catalizador. Este modo representa una operación rica del motor. Posteriormente, el motor se ajustó a una relación aire/combustible de 29,6 con un flujo másico constante de NO_x . Este modo representa la operación del motor pobre. Durante toda la prueba, la concentración de NO_x se midió antes y después de la trampa de NO_x usando un analizador de NO_x .

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

Después de la operación rica de 2 minutos seguida de una operación pobre de 60 segundos, el motor se configuró en una operación rica de 3 segundos para eliminar los NO_x almacenados sin tener emisiones de escape de hidrocarburo y monóxido de carbono. Este ciclo de 60 segundos pobre/3 segundos rico se repite 10 veces para establecer las condiciones constantes del catalizador. Para el período de tiempo de los 10 ciclos pobres/ricos, la eficiencia de NO_x (U) se calcula a partir de la entrada de NO_x y las concentraciones de salida de NO_x mediante la ecuación (1): la masa de almacenamiento de NO_x en g se calcula mediante la ecuación (2):

$$NO_x^{\text{masa}} (g) = \int NO_x * \dot{V} / V_{\text{ideal}} * M_S * 1 / (3.6 * 10^6) dt \quad (2)$$

NO_x = concentración de NO_x (ppm)

10 V = flujo de volumen (m³/h)

V_{ideal} = volumen molar ideal (1/mol) en STP

Ms = peso molar de NO₂ (g/mol)

dt = intervalo (s) de tiempo

Después de los 10 ciclos pobres/ricos, el motor funciona durante 1 min rico para eliminar completamente el NO_x almacenado. Posteriormente, el motor se opera en condiciones pobres hasta que no se almacena más NO_x en la trampa. Bajo estas condiciones, se evalúa la capacidad general de almacenamiento de NO_x. Sin embargo, para lograr una conversión de NO_x superior al 80%, la capacidad de almacenamiento de NO_x con una alta eficiencia de NO_x es decisiva. La Figura 1 demuestra que la capacidad de almacenamiento de NO_x de la trampa catalítica preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 que utiliza un proceso de secado por pulverización exhibía una capacidad superior en comparación con el Ejemplo de referencia Comparativo.

Ejemplo 4

Concentración de bario y temperatura de calcinación

Se impregnaron diferentes cantidades de Ba en ceria de diferente área superficial, usando los procedimientos descritos en el Ejemplo 1. Se usaron polvos de Ceria con diferentes áreas superficiales BET para determinar el efecto del polvo compuesto de Ba/Ceria resultante.

La caracterización del polvo impregnado incluía la medición del área superficial BET. Además, se prepararon catalizadores de trampa de NO_x completamente formulados usando los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 que contienen el material compuesto de Ba/Ceria particular como componente de almacenamiento de NO_x. Las propiedades de almacenamiento de NO_x de los catalizadores se han evaluado después del envejecimiento durante 8 horas a 850 ° C bajo el aire con 10% de H₂O en un reactor de laboratorio. Los resultados se muestran en la Tabla I y la Tabla II a continuación.

La Tabla I muestra el resultado de una variación de la concentración de BaCO₃ y CeO₂ junto con una variación de la ceria utilizada. Después de la impregnación, todas las muestras se calcinaron a 550 °C en aire para descomponer el precursor de Ba impregnado en BaCO₃.

TABLA I

Muestra	BaCO ₃ % peso	CeO ₂ % peso	BET Área superficial de Ceria (m ² /g)	CeO ₂ Cristalita (nm)	BET Ba/Ceria calcificada 4h 800°C (m ² /g)	BaCO ₃ Tamaño cristalita según preparación (nm)	BaCO ₃ Tamaño cristalita enviejada, 4h 800°C (nm)	CeO ₂ Tamaño cristalita de ceria en Ba/Ceria envejecida 4h 800°C (nm)	NO _x Almacenado a 300°C (g/g)	NO _x Almacenado a 400°C (g/g)
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 de un envejecimiento de 800 °C, la actividad de almacenamiento de NO_x más alta a 400 ° C se obtiene con la muestra C, que tiene una concentración media de Ba y un material de CeO₂ con un área superficial BET media y cristalinidad. Un área de superficie BET alta y una concentración relativamente baja de Ba es especialmente beneficiosa para el almacenamiento de NO_x a 300 ° C. Es particularmente interesante que la muestra D que tiene el tamaño de cristalito de BaCO₃ más grande después del envejecimiento produce el mejor almacenamiento de NO_x a baja temperatura. Además, el aumento de la concentración de Ba resultó en un área de superficie BET disminuida y un aumento en el tamaño del cristal de CeO₂.

TABLA II

Muestra	BaCO ₃ % peso	CeO ₂ % peso	BET Área superficial de Ceita (m ² /g)	BET Ba/Ceria Temp. de calcación °C después de secado por pulverización	BET Ba/Ceria después de calcación (m ² /g)	CeO ₂ Tamaño cristalita de Ceita en Ba/Ceria (nm)	BaCO ₃ Tamaño cristalita después de calcación (nm)	BET Ba/Ceria envejecida 4h 800°C (m ² /g)	BaCO ₃ Tamaño cristalita envejecida, 4h 800°C (nm)	CeO ₂ Tamaño cristalita de Ceita en Ba/Ceria envejecida 4h 800°C (nm)	NO _x Almacenado a 300°C (gf)	NO _x Almacenado a 400°C (gf)
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

5 Para determinar un compuesto de BaCO₃/CeO₂ óptimo, el Ba/CeO₂ se calcina después de la impregnación de Ba a diferentes temperaturas. Esto se hace para descomponer el precursor de Ba al carbonato y para acondicionar el compuesto para una capacidad de adsorción de NO_x óptima. Los datos en la Tabla II demuestran que una temperatura de calcinación entre 550 y 750 ° C después de la impregnación de Ba sobre CeO₂ proporcionó los mejores resultados para el almacenamiento de NO_x. Las muestras calcinadas dentro de este rango de temperatura tenían una mayor área superficial y exhibían un mayor almacenamiento de NO_x después del envejecimiento que una muestra calcinada a 850 ° C. Además, un tamaño de cristalito de BaCO₃ de entre aproximadamente 20-50 nm, por ejemplo, 45 nm, y un tamaño de cristalito de CeO₂ de entre aproximadamente 25-30 nm en combinación con un área superficial BET suficiente después del envejecimiento produjo el mayor almacenamiento de NO_x a 400 °C. De acuerdo con los datos en las Tablas I y II, una superficie BET preparada como área entre 40-60 m²/g y un tamaño de cristal de ceria entre aproximadamente 10 y 20 nm y un tamaño de cristalito de BaCO₃ de entre aproximadamente 20 y 40 nm cedió el mejor rendimiento después del envejecimiento.

15 Se muestra un ejemplo de una morfología deseable de mezcla de BaCO₃/CeO₂ secada por pulverización y calcinada en la imagen SEM de la Figura 6. La Figura 6 muestra cristales de CeO₂ de aproximadamente 10-20 nm de tamaño aglomerados a partículas de aproximadamente 5-50 micrómetros en tamaño. Adhiriéndose a estas partículas de CeO₂ de aproximadamente 5-50 micras de tamaño hay partículas de BaCO₃ de aproximadamente 20-150 nm de tamaño. Las partículas de BaCO₃ son probablemente aglomerados de cristalitos más pequeños.

Ejemplo 5

Tipo de ceria y dopaje

20 Se evaluaron diversos tipos de ceria y dopaje con diferentes materiales para determinar el efecto sobre el área superficial BET y la temperatura de descomposición del carbonato de bario. La temperatura de descomposición es la temperatura a la que el Ba reacciona con ceria para formar BaCeO₃. Las muestras siguientes se prepararon mediante una preparación en humedad incipiente en lugar de secar por pulverización antes de la calcinación. Los resultados se muestran en la Tabla III:

25 TABLA III

Material	Temperatura de descomposición de BaCO ₃ (°C)	Superficie BET según preparación (m ² /g)	Superficie BET tras envejecimiento a 950°C (m ² /g)	Fases observadas por XRD tras tratamiento térmico (950°C)
A (90% CeO ₂ , 10% La) +15% Ba	914	13	1.8	BaCeO ₃ , CeO ₂ , BaCO ₃
C (57% CeO ₂ , 43% Pr) +15% Ba	950	44	6	BaCeO ₃ , CeO ₂
D (72% CeO ₂ , 28% La) +15% Ba	770	31	6	BaCeO ₃ , CeO ₂
B (90% CeO ₂ , 10% La) +15% Ba (Ejemplo 5B)	945	30	6.6	BaCeO ₃ , CeO ₂ , BaCO ₃
E (95% CeO ₂ , 5% La) +15% Ba	945	25	10	BaCeO ₃ , CeO ₂ , BaCO ₃
F (90% CeO ₂ , 10% La) +15% Ba (Ejemplo 5F)	945	30	10	BaCeO ₃ , CeO ₂ , BaCO ₃

Material	Temperatura de descomposición de BaCO ₃ (°C)	Superficie BET según preparación (m ² /g)	Superficie BET tras envejecimiento a 950°C (m ² /g)	Fases observadas por XRD tras tratamiento térmico (950°C)
G (100%CeO ₂) +15% Ba	942	41	13	BaCeO ₃ , CeO ₂ , BaCO ₃
H (91 % CeO ₂ , 9% Pr) +15% Ba	950	86	16	BaCeO ₃ , CeO ₂

5 De acuerdo con los datos en la tabla III, dopando Ceria con La o Pr a un nivel de 10% no influye en la temperatura de descomposición de BaCO₃. Solo la muestra D con 28% de La tiene una temperatura mucho más baja de descomposición de BaCO₃ mientras que la muestra C incluso con 43% de Pr tiene una alta resistencia a la reacción con BaCO₃.

El material BaCO₃/CeO₂/dopante preferido debería tener un área superficial BET > 10 m²/g después del envejecimiento y una alta resistencia a la reacción con BaCO₃ como se muestra en la tabla III.

Ejemplo 6

Soporte para metales preciosos

10 Se evaluaron diversos soportes de alúmina en cuanto a la estabilidad. Se encontró que el material de soporte para el metal precioso tiende a reaccionar con BaCO₃ a una temperatura determinada. Si se alcanza esta temperatura para un material específico, la mayoría o la totalidad del BaCO₃ ha formado un compuesto con el material de soporte y este compuesto tiene una tendencia muy disminuida a adsorber NO_x en comparación con BaCO₃.

15 La tabla a continuación muestra una lista de diferentes materiales de soporte derivados de ZrO₂ o Al₂O₃. Los materiales A y B muestran una temperatura de descomposición de BaCO₃ más alta que las alúminas puras o La, Ba o ZrO₂ dopadas. Sin embargo, el área superficial de esos materiales es relativamente pequeña en comparación con otros materiales dopados o no dopados. Además, se encontró que cuanto mayor es el área superficial de un material en presencia de Ba, mayor es la capacidad de almacenamiento de NO_x de un catalizador envejecido que contiene este material.

20 En particular, se encontró que las alúminas dopadas con ZrO₂ y también los materiales dopados con La y ZrO₂ tienen áreas superficiales muy estables térmicamente en presencia de Ba. La alúmina preferida debería tener un área superficial BET de 150-250 m²/g, un volumen de poro de 0.3-0.8 ml/g, un tamaño de poro promedio de 3-20 nm.

TABLA IV

Soporte derivado Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ + 15% BaO	Temperatura de descomposición de BaCO ₃ (°C)	Superficie BET según preparación (m ² /g)	Superficie BET tras envejecimiento 4h 900°C	Fases observadas por XRD tras tratamiento térmico
A (92%ZrO ₂ , 8% La ₂ O ₃)	820	36		BaZrO ₃ , BaCO ₃ , ZrO ₂
B (31% MgO, 69%	830	64	39	MgAl ₂ O ₄ ,
Al ₂ O ₃)				BaAl ₂ O ₄

ES 2 650 736 T3

Soporte derivado Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ + 15% BaO	Temperatura de descomposición de BaCO ₃ (°C)	Superficie BET según preparación (m ² /g)	Superficie BET tras envejecimiento 4h 900°C	Fases observadas por XRD tras tratamiento térmico
C (20%Ba, 80% Al ₂ O ₃)	740	101.3	61	BaCO ₃ , BaAl ₂ O ₄
D (4% La, 20% ZrO ₂ , 76% Al ₂ O ₃)	736	96		CeO ₂ , Al ₂ O ₃
E (100% Al ₂ O ₃)	765	73.6	67.9	BaAl ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
F (90% Al ₂ O ₃ +10% CeO ₂)	730	81	73	CeO ₂ , BaAl ₂ O ₄
G (30%ZrO ₂ , 70% Al ₂ O ₃)	740	88		BaAl ₂ O ₄ , ZrO ₂
H (20%Ba, 80% Al ₂ O ₃)	695	156	83	BaAl ₂ O ₄
I (82% Al ₂ O ₃ , 11% CeO ₂ , 7% ZrO ₂)	720	118	80	Al ₂ O ₃ , BaCO ₃
J (100% Al ₂ O ₃)	720	116	106	BaAl ₂ O ₄
K (72% Al ₂ O ₃ , 28% Mg)	750	130	100	MgAl ₂ O ₄ , BaAl ₂ O ₄ , BaCO ₃
L (90% Al ₂ O ₃ , 10% ZrO ₂)	700	133.5		BaAl ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃
M (80% Al ₂ O ₃ , 20% CeO ₂)	720	133	100	CeO ₂ , Al ₂ O ₃
N (80% Al ₂ O ₃ , 20% ZrO ₂)	720	121.7	100.5	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
O (4 % La/ 15% ZrO ₂)	700	126		BaAl ₂ O ₄ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃
P (21 %Mg, 10% Zr, 69% Al ₂ O ₃)	730	142		BaCO ₃ , MgAl ₂ O ₄ , ZrO ₂
Q (97% Al ₂ O ₃ , 3% La)	720	152	121	Al ₂ O ₃

Soporte derivado Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ + 15% BaO	Temperatura de descomposición de BaCO ₃ (°C)	Superficie BET según preparación (m ² /g)	Superficie BET tras envejecimiento 4h 900°C	Fases observadas por XRD tras tratamiento térmico
R (75% Al ₂ O ₃ 25% ZrO ₂)	700	135		ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaCO ₃
S (90% Al ₂ O ₃ 10% ZrO ₂)	700	154	124.1	Al ₂ O ₃ , BaCO ₃ , BaAl ₂ O ₄
T (85% Al ₂ O ₃ 15% ZrO ₂)	700	142		ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaCO ₃
U (74,6%Al ₂ O ₃ , 0,4 % La/ 15% ZrO ₂)	748	156	132	BaAl ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , BaCO ₃

Ejemplo 7

Optimización de la capacidad de almacenamiento de NO_x envejecido

5 Se probaron varias muestras para determinar la capacidad de almacenamiento de NO_x envejecido para muestras envejecidas a 850 ° C en un horno con 10% de vapor de agua. Una muestra preparada de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 que tiene muestras de sorbente de NO_x con concentración de BaCO₃/CeO₂ de la muestra C en la Tabla I pero secada por pulverización y calcinada a diferentes áreas superficiales como se indica (Ejemplo 7A = 41 m²/g y Ejemplo 7B = 52 m² /gramo). Además, las muestras y B y F de la tabla III se ensayaron después del secado por pulverización con bario, la preparación de acuerdo con el Ejemplo 1 y el envejecimiento en un reactor de laboratorio. Los resultados mostrados en la Fig. 2 demuestran que el material 7B secado por pulverización y calcinado, con un área superficial BET de 52 m²/g que exhibía la capacidad de almacenamiento de NO_x más alta, mientras que las otras muestras tenían un rendimiento similar. Según estas pruebas, no hay ningún beneficio asociado con la ceria dopante con un 10% de La.

15 Se ensayaron varias muestras para determinar la capacidad de almacenamiento de NO_x envejecido para muestras envejecidas a 850 ° C durante 50 horas en un motor en una relación de combustible estequiométrica con aire. En este caso, la evaluación se realizó en un motor. Se prepararon muestras preparadas de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 (sorbente de NO_x preparado por impregnación), por secado por pulverización y por secado por pulverización con área superficial optimizada BET. Los resultados mostrados en la Fig. 3 demuestran que la muestra secada por pulverización exhibió resultados superiores, particularmente la muestra con área de superficie BET optimizada.

Ejemplo 8

25 El efecto del óxido refractario para soportar el componente de metal precioso del catalizador también se probó. Las muestras N (Ejemplo 8A) y O (Ejemplo 8B) de la Tabla IV anterior se prepararon en catalizadores completamente formulados y se ensayaron para determinar la capacidad de almacenamiento de NO_x después del envejecimiento durante 50 horas a 850 ° C en condiciones estequiométricas. La Fig. 4 muestra que la muestra dopada con lantana y zirconia (Ejemplo O) exhibió los mejores resultados entre 250 y 400°C. Se observaron resultados similares para la muestra N envejecida 50 horas a 750°C (Ejemplo 8C) y la muestra O envejeció 50 horas a 750 ° C (Ejemplo 8D) a una relación de combustible a aire pobre, y estos resultados se muestran en la Fig. 5.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno que comprende:
- 5 un material de trampa catalítica que comprende un componente catalítico eficaz para promover la reducción de NO_x en condiciones estequiométricas o ricas dispuestas en un soporte de óxido de metal refractario, y un material de almacenamiento de NO_x eficaz para adsorber el NO_x en condiciones pobres y desorber y reducir el NO_x a nitrógeno bajo condiciones estequiométricas o ricas, comprendiendo el material de almacenamiento de NO_x partículas de ceria secadas por pulverización que tienen BaCO₃ o una mezcla de BaCO₃ y MgCO₃ soportado sobre las partículas de ceria, y
- un miembro portador refractario,
- 10 en el que el material de trampa catalítica está dispuesto en el miembro de soporte refractario, y en el que el material de almacenamiento de NO_x se puede obtener mezclando una solución de bario con las partículas de ceria, secando por pulverización las partículas, calentando las partículas secadas por pulverización y disponiendo las partículas como recubrimiento sobre un sustrato.
2. El catalizador de óxido de nitrógeno de la reivindicación 1, en el que el componente catalítico comprende un
- 15 componente de metal precioso seleccionado del grupo que consiste en platino, paladio, rodio y mezclas de los mismos.
3. El catalizador de óxido de nitrógeno de la reivindicación 1 o 2, donde el soporte de óxido de metal refractario se selecciona del grupo que consiste en alúmina, titania, titania-alúmina, zirconia, zirconia-alúmina, barita-alúmina, lantana-alúmina, lantana-zirconia-alúmina, titania-zirconia y mezclas de los mismos.
- 20 4. El catalizador de óxido de nitrógeno de la reivindicación 3, en el que el óxido de metal refractario es gamma-alúmina.
5. El catalizador de óxido de nitrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el miembro de soporte refractario se selecciona del grupo que consiste en acero inoxidable, titanio, zirconato de aluminio, titanato de aluminio, fosfato de aluminio, cordierita, mullita y corindón.
- 25 6. El catalizador de óxido de nitrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el miembro de soporte refractario está en la forma de una estructura de panal de abejas monolítica, fibras hiladas, láminas corrugadas o materiales estratificados.
7. Un proceso para la eliminación de NO_x en una corriente de gases de escape generada por un motor de combustión
- 30 interna que periódicamente opera alternativamente entre condiciones pobres y estequiométricas o ricas, que comprende localizar el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en un conducto de escape de la corriente de gas de escape.

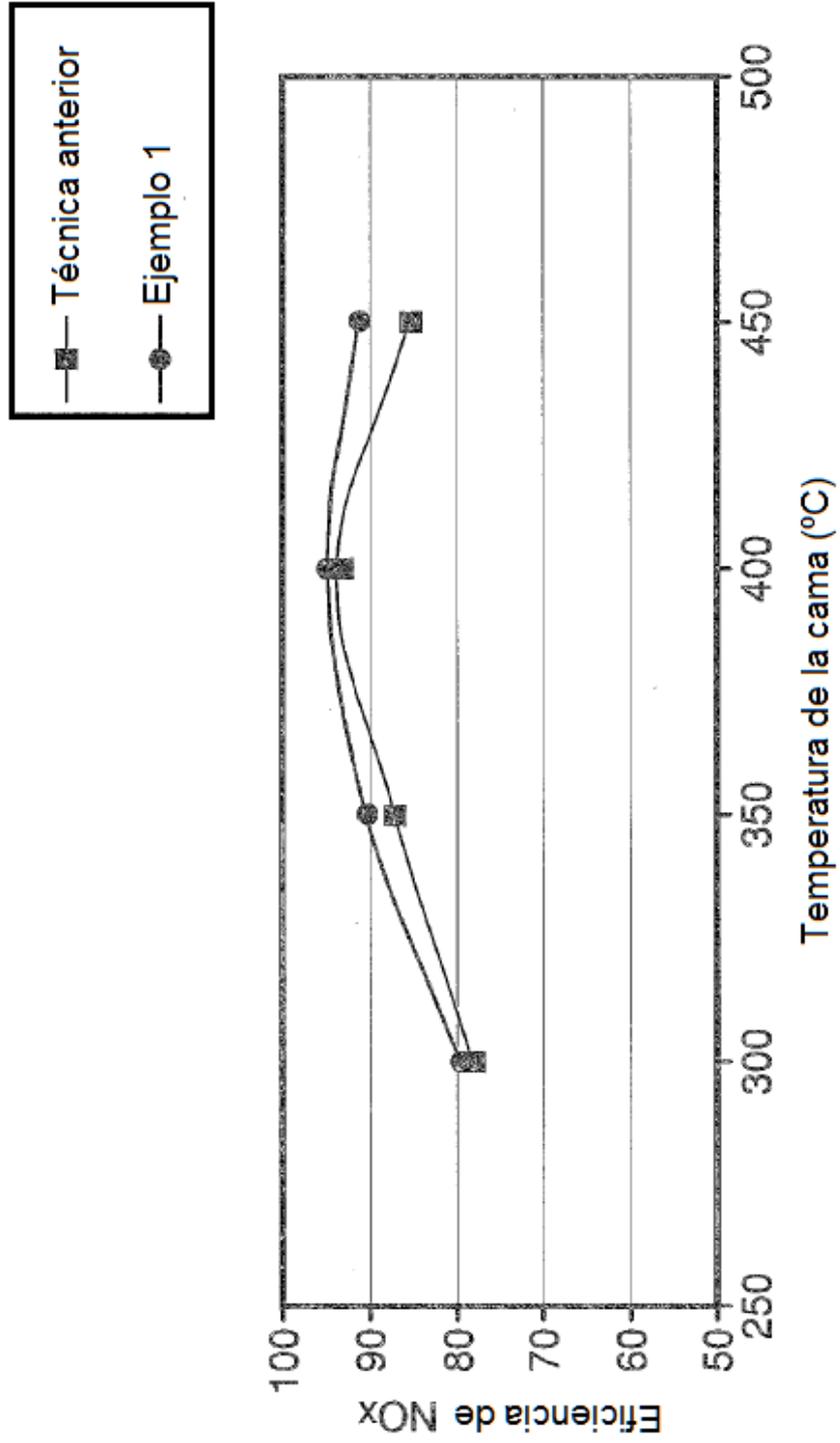


FIG. 1

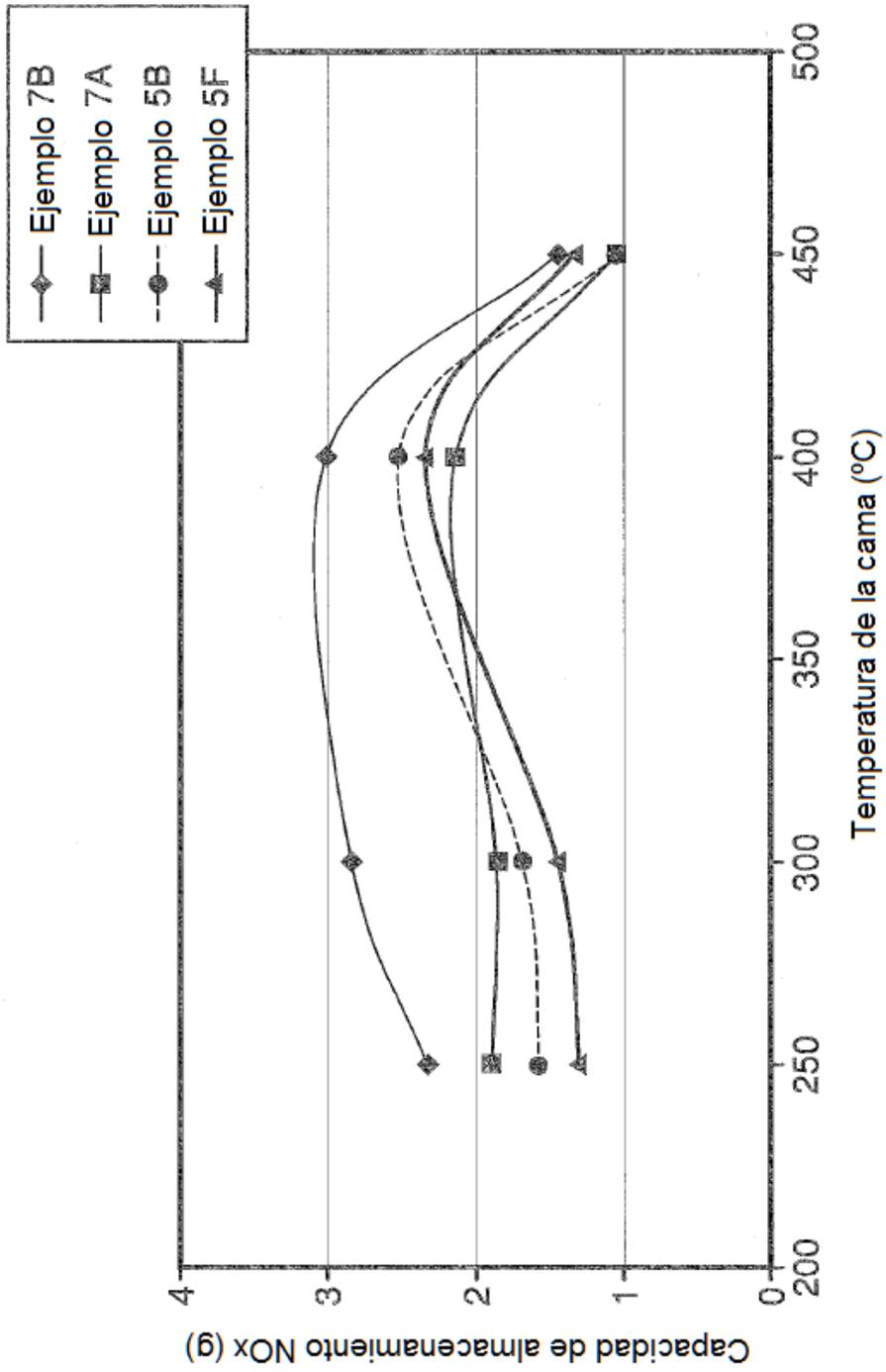


FIG. 2

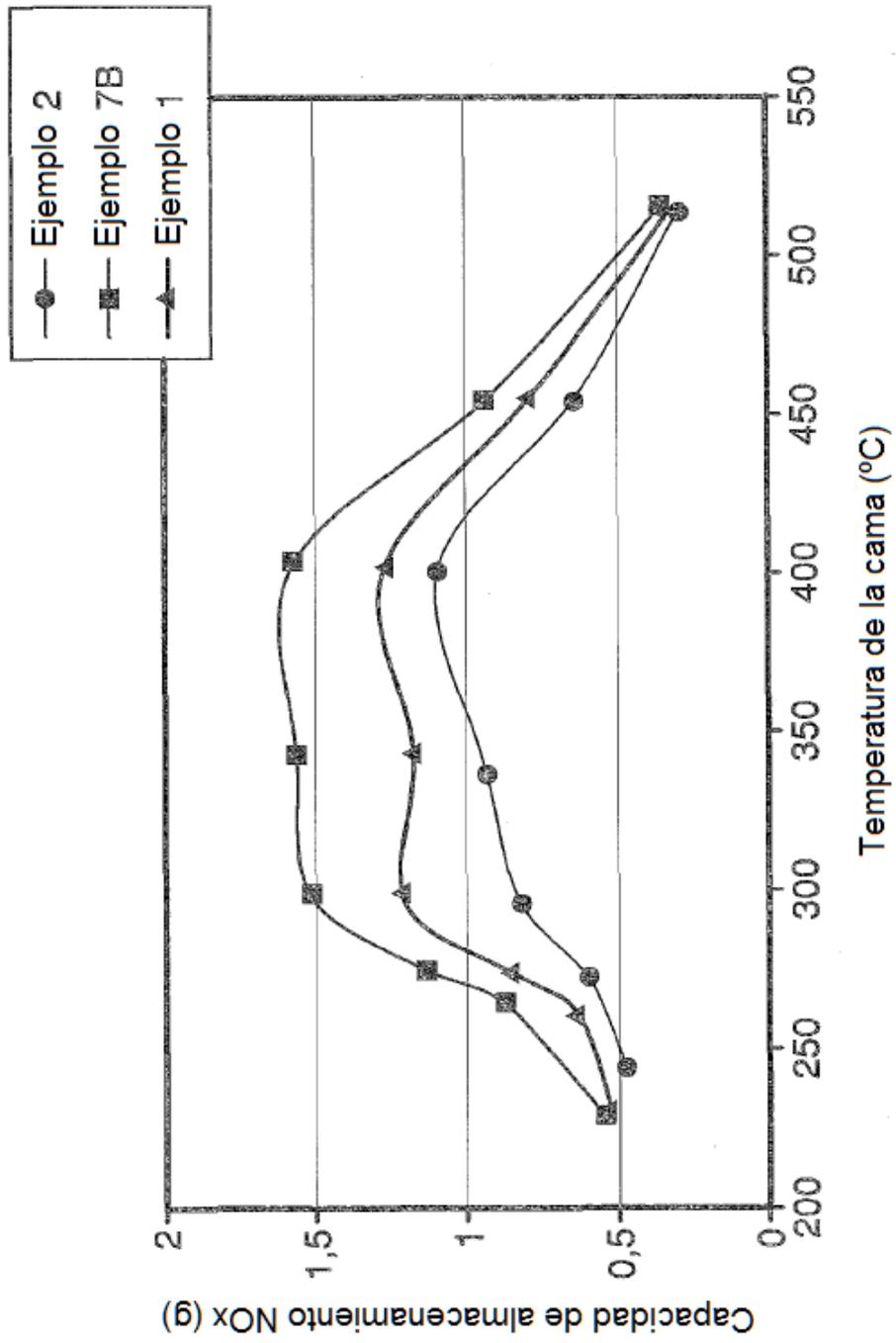


FIG. 3

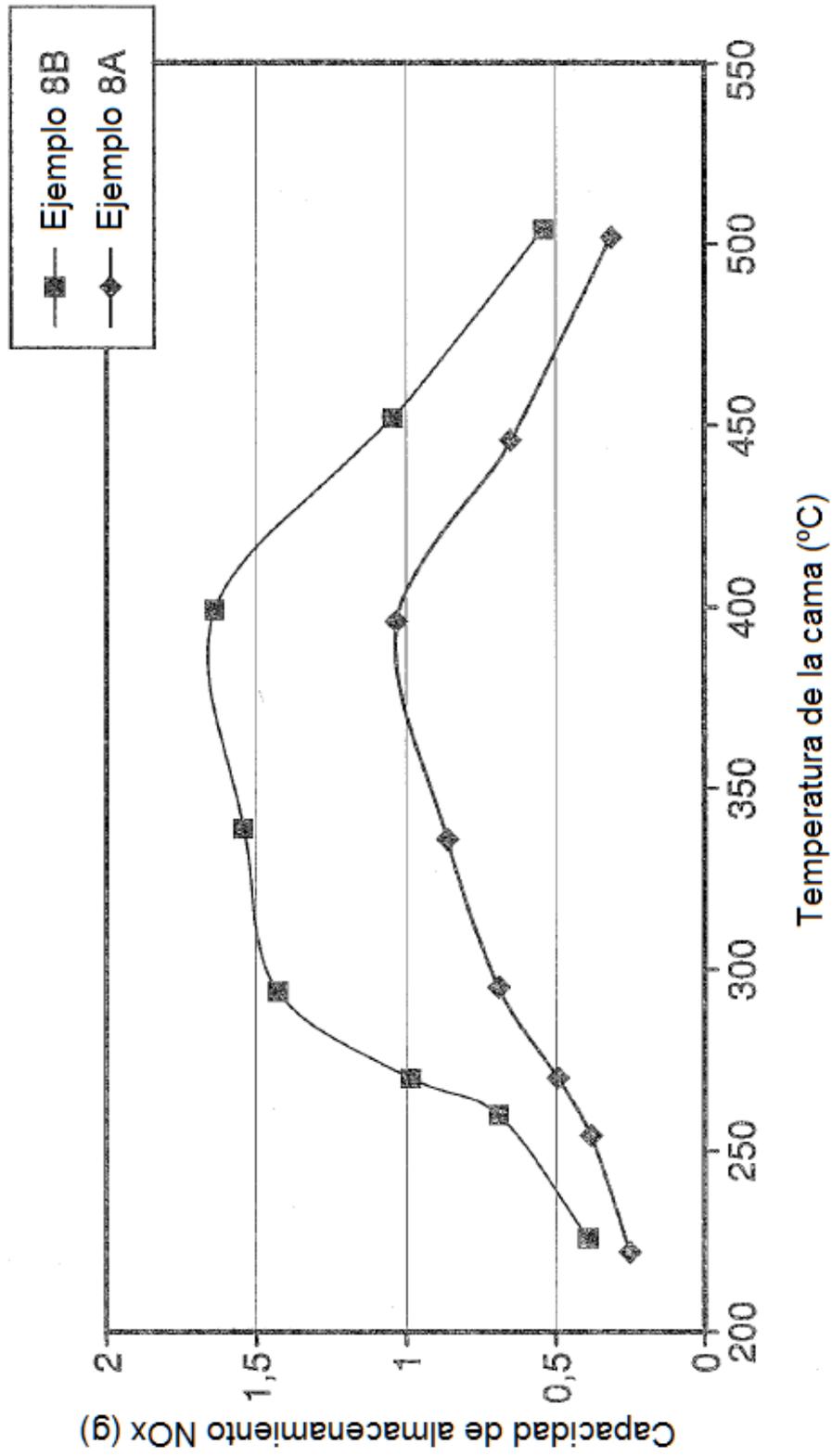


FIG. 4

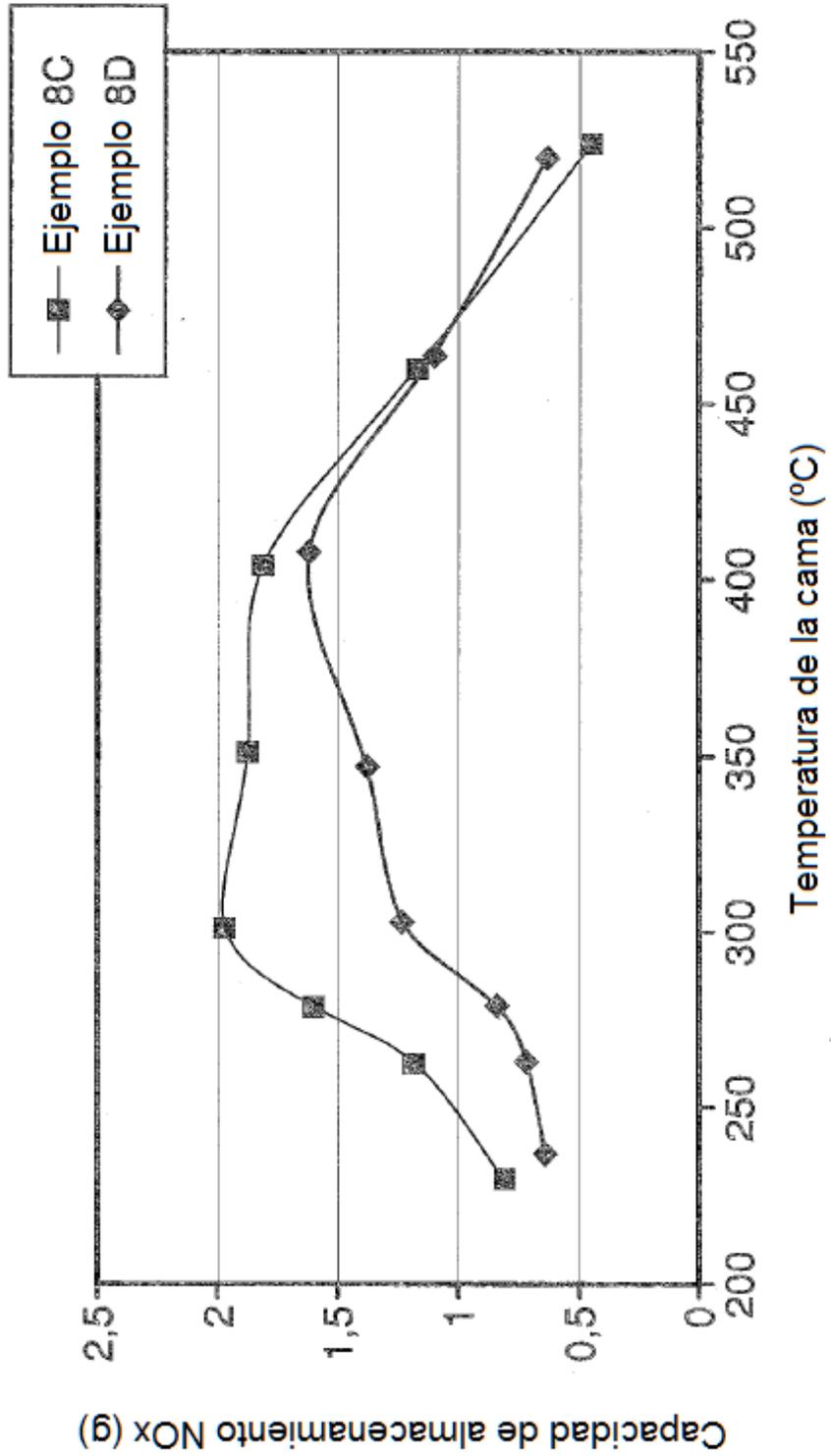


FIG. 5

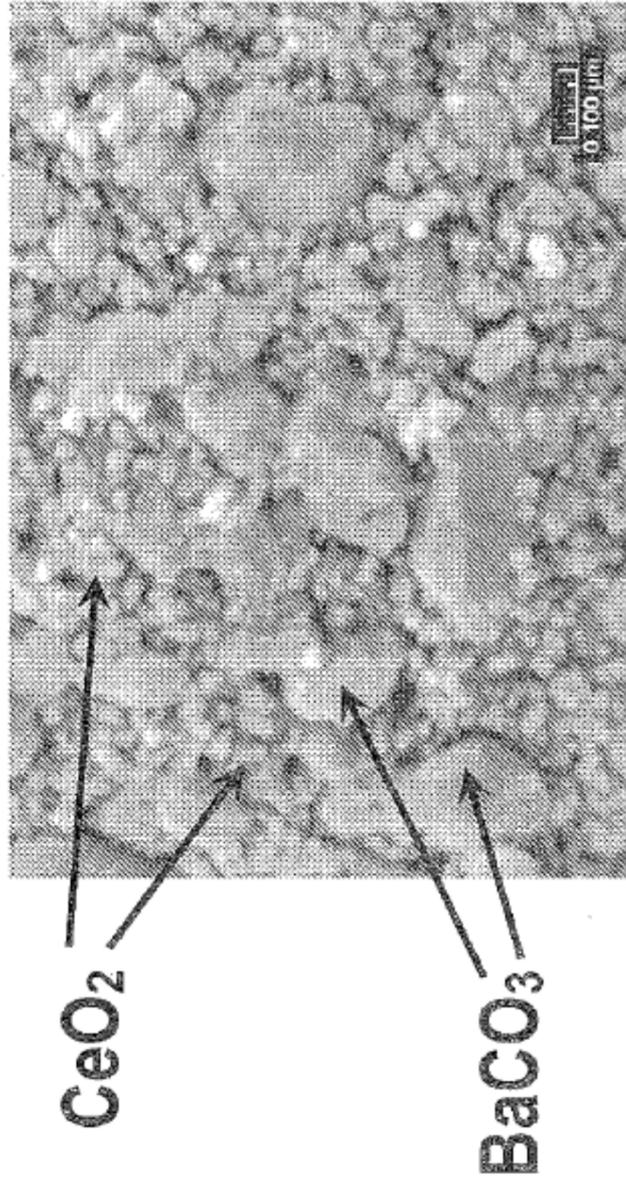


FIG. 6