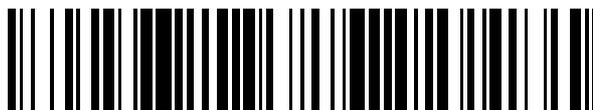


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 075**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/94** (2006.01)  
**B01D 53/90** (2006.01)  
**F01N 3/20** (2006.01)  
**F01N 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07857008 .2**  
96 Fecha de presentación: **20.12.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2106285**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN GASES DE ESCAPE DE VEHÍCULOS AUTOMÓVILES.**

30 Prioridad:  
**23.12.2006 DE 102006061377**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.12.2011**

73 Titular/es:  
**ALZCHEM TROSTBERG GMBH  
DR.-ALBERT-FRANK-STRASSE 32  
83308 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:  
**HAMMER, Benedikt;  
KRIMMER, Hans-Peter;  
SCHULZ, Bernd y  
JACOB, Eberhard**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 370 075 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

Procedimiento para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en gases de escape de vehículos automóviles

El presente invento se refiere a un procedimiento para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en gases de escape de vehículos automóviles con ayuda de soluciones de sales de guanidina, produciéndose amoníaco a partir de las correspondientes soluciones de sales de guanidina por evaporación y descomposición catalítica, y sirviendo éste como agente reductor para la subsiguiente reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno.

De acuerdo con el estado de la técnica, el amoníaco (NH<sub>3</sub>), en el caso de la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en gases de escape, que contienen oxígeno, de vehículos automóviles, sirve como un agente reductor, que es introducido delante de un catalizador de SCR especial o delante de un conjunto, integrado en un silenciador, de módulos de catalizadores de SCR atravesables en paralelo, en la conducción de gases de escape de instalaciones de combustión y de motores de combustión interna, en particular las de motores de combustión interna de vehículos automóviles, y que en los catalizadores de SCR da lugar a la reducción de los óxidos de nitrógeno contenidos en el gas de escape. SCR significa el acrónimo de "Selective Catalytic Reduction" (reducción catalítica selectiva) de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en presencia de oxígeno.

Para la producción de amoníaco, especialmente en vehículos automóviles, se han dado a conocer hasta ahora diferentes sustancias precursoras de amoníaco líquidas y sólidas, que se describen más detalladamente a continuación.

En el caso de los vehículos industriales, se ha impuesto la utilización, como sustancia precursora de amoníaco, de una solución eutéctica acuosa de urea en agua (AdBlue®) con un contenido de 32,5 % en peso de urea, un punto de congelación de -11 °C y un potencial de formación de amoníaco de 0,2 kg/kg. Para el funcionamiento de la instalación de SCR a unas temperaturas de hasta -30 °C, es decir hasta la temperatura de obstrucción del flujo en frío (CFPP acrónimo de "Cold Flow Plugging Point", temperatura inferior de funcionamiento) del combustible Diesel en una calidad para el invierno, se necesita en el invierno una calefacción adicional del depósito, de las conducciones y de las válvulas, que es comparativamente costosa y susceptible de perturbaciones del funcionamiento, para el empleo de AdBlue y para la logística de AdBlue en climas fríos.

El amoníaco necesario para la reducción catalítica de los NO<sub>x</sub> se forma en el caso de la descomposición térmica de la urea. Para esto son relevantes las siguientes reacciones: la urea no se puede evaporar, sino que al calentar se descompone primariamente en ácido isocianico (HNCO) y amoníaco (NH<sub>3</sub>) según la ecuación [1].



El ácido isocianico se puede polimerizar fácilmente para dar unas sustancias no volátiles, tales como el ácido cianúrico. En este caso, pueden resultar unas deposiciones que perturban el funcionamiento, junto a las válvulas, junto a las boquillas de inyección y en el tubo para los gases de escape.

El ácido isocianico (HNCO) es hidrolizado en presencia de agua (H<sub>2</sub>O) para dar amoníaco (NH<sub>3</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) según la ecuación [2].



La reacción [2] se efectúa muy lentamente en la fase gaseosa. Ella transcurre, por el contrario, muy rápidamente en presencia de catalizadores de óxidos de metales y/o de zeolitas, algo más lentamente en presencia de los catalizadores de óxidos de metales fuertemente ácidos debido a su contenido de WO<sub>3</sub>, tales como los catalizadores de SCR, que están constituidos sobre la base de un óxido mixto de óxido de vanadio, óxido de wolframio y óxido de titanio.

En el caso de los usos, conocidos en conexión con vehículos automóviles, de sistemas de catalizadores de SCR y de urea, por regla general se aprovecha el gas de escape del motor, mediante aprovechamiento de su contenido de calor, para la descomposición térmica de la urea según la reacción [1]. En principio, la reacción [1] ya puede transcurrir delante del catalizador de SCR, mientras que la reacción [2] tiene que ser acelerada catalíticamente. En principio, las reacciones [1] y [2] pueden transcurrir también en presencia del catalizador de SCR, cuya actividad para la SCR es disminuida de esta manera.

Para los países situados en un clima frío, es ventajoso poder utilizar una sustancia precursora de amoníaco que sea segura contra la congelación. Mediante una adición de formiato de amonio a la solución de urea en agua se puede reducir manifiestamente el punto de congelación (o solidificación con la abreviatura alemana Fp). De esta manera se vuelven innecesarias unas calefacciones adicionales y en el caso de los costes de fabricación y logística se alcanzan unos considerables ahorros. Una solución de 26,2 % de formiato de amonio y de 20,1 % de urea en agua

posee un punto de congelación de -30 °C y está disponible comercialmente bajo la denominación Denoxium-30 y puede reemplazar ventajosamente en la estación fría del año al AdBlue® (SAE technical papers 2005-01-1856).

5 Mediante la adición de formiato de amonio a la solución de urea en agua, en el caso de una solución de 35 % de formiato de amonio y de 30 % de urea en agua, se puede aumentar el potencial de formación de amoníaco desde 0,2 kg/kg hasta 0,3 kg/kg. De esta manera se aumenta en un tercio el radio de alcance del vehículo con una carga de relleno de la sustancia precursora de amoníaco, y en el caso de los coches de turismo se proporciona de un modo general la posibilidad de una carga de relleno permanente entre los intervalos de inspección. Una desventaja de esta medida es el aumento del punto de congelación de la solución hasta el intervalo de -11 hasta -15 °C (Denoxium enero de 2005, [www.kemira.com](http://www.kemira.com)).

10 En el documento de solicitud de patente europea EP 487 886 A1 se propone un procedimiento para la descomposición cuantitativa de una solución acuosa de urea en agua mediante hidrólisis para dar amoníaco (NH<sub>3</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en un intervalo de temperaturas de 160 a 550 °C, en el que como resultado se evita la formación del indeseado ácido isocianico y de sus productos consiguientes sólidos. En el caso de este conocido método, la solución de urea se atomiza primeramente por medio de una boquilla sobre un evaporador/catalizador, que se encuentra dentro o fuera del gas de escape. Los productos gaseosos resultantes en este caso son conducidos para el tratamiento posterior a través de un catalizador de hidrólisis, con el fin de conseguir una formación cuantitativa de amoníaco.

15 A partir del documento EP 555 746 A1 se conoce un método, en el que el evaporador, debido a su estructuración, distribuye la solución de urea homogéneamente de tal manera que se asegura el contacto de las gotitas con las paredes de los canales del catalizador de descomposición. Mediante una distribución homogénea se evitan unas deposiciones sobre los catalizadores y se disminuye el resbalamiento del agente reductor en exceso. La dosificación de la urea se debería activar sólo a unas temperaturas del gas de escape situadas a partir de 160 °C, puesto que en el caso de quedarse por debajo de esta temperatura se forman unas deposiciones indeseadas.

20 Es posible realizar la transformación de formiato de amonio, como sustancia precursora de amoníaco, en amoníaco mediante inyección de la solución acuosa en el gas de escape caliente por medio de una sencilla sublimación sin ningún tratamiento previo especial. Son desventajas una simultánea liberación del muy corrosivo ácido fórmico y la posible retroformación de formiato de amonio sobre la superficie del catalizador de SCR a unas temperaturas del gas de escape situadas por debajo de 250 °C. El sistema de poros del catalizador de SCR es obstruido de un modo reversible en función de la temperatura.

25 El documento de patente internacional WO 02/43837 A1, el documento de solicitud de patente alemana DE 4221451 A1 y los documentos de patentes de los EE.UU. US 2004/0128982 A1, US 5809775 y US 6266955 B1 divulgan asimismo un procedimiento para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

30 Por lo tanto, el presente invento se basó en la misión de desarrollar un procedimiento para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en los gases de escape de vehículos automóviles, que no tenga las mencionadas desventajas correspondientemente al estado de la técnica, sino que haga posible una producción técnicamente sencilla de amoníaco para la disminución de los NO<sub>x</sub> según el procedimiento de SCR y no se forme ningún producto secundario indeseado al efectuarse la descomposición.

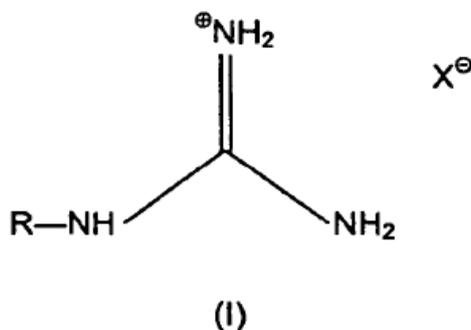
35 El problema planteado por esta misión se resuelve conforme al invento mediante el recurso de que se descomponen catalíticamente unas soluciones acuosas de sales de guanidina con un potencial de formación de amoníaco de 80 a 850 g/kg, en presencia de unos revestimientos catalíticamente activos, no activos en oxidación, a base de unos óxidos, que se escogen entre el conjunto que se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, así como de unas zeolitas metálicas estables hidrotérmicamente o respectivamente de sus mezclas. Conforme al invento, las soluciones de sales de guanidina se emplean de manera preferida eventualmente en combinación con urea y/o con amoníaco y/o con sales de amonio.

40 El amoníaco gaseoso resultante se aporta al gas de escape del vehículo automóvil corriente arriba de un catalizador de SCR.

45 En efecto, se ha mostrado, de manera sorprendente, que con ayuda del procedimiento conforme al invento se puede conseguir una reducción de los óxidos de nitrógeno en los gases de escape de vehículos automóviles en aproximadamente un 90 %. Además, con las sales de guanidina propuestas conforme al invento es posible conseguir un aumento del potencial de formación de amoníaco de desde 0,2 kg, correspondientemente al estado de la técnica, hasta de 0,4 kg de amoníaco por litro de las sales de guanidina, con una simultánea resistencia frente a las condiciones atmosféricas en invierno (punto de congelación por debajo de -25 °C).

50 Para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en unos gases de escape, que contienen eventualmente oxígeno, de vehículos automóviles, se emplean conforme al invento unas sales de guanidina, que tienen un potencial de formación de amoníaco de 80 a 850 g/kg y de manera especialmente preferida de 250 a 600 g/kg. En este contexto se han de considerar como esenciales para el invento unas sales de guanidina de la fórmula

general (I)

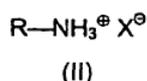


significando

- 5 **R** = H, NH<sub>2</sub>, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,  
**X**<sup>⊖</sup> = acetato, cianato, formiato, hidróxido, metilato y oxalato.

Dentro del marco del presente invento es posible utilizar sin problemas una mezcla de dos o más diferentes sales de guanidina. Conforme al invento, se emplean preferiblemente unas soluciones de sales de guanidina, que tienen un contenido de sales de guanidina de 5 a 85 % en peso, en particular de 30 a 80 % en peso y de manera preferida de 5 a 60 % en peso. De acuerdo con una forma preferida de realización, las sales de guanidina empleadas conforme al invento se combinan con urea y/o amoníaco y/o sales de amonio. Las relaciones de mezcladura de una sal de guanidina con urea así como con amoníaco o respectivamente sales de amonio se pueden hacer variar dentro de amplios límites, pero se ha acreditado como especialmente ventajoso, que la mezcla de una sal de guanidina y de urea posea un contenido de sal de guanidina de 5 a 60 % en peso y un contenido de urea de 5 a 35 % en peso, en particular de 10 a 30 % en peso. Por lo demás, se han de considerar como preferidas unas mezclas de sales de guanidina y de amoníaco o respectivamente de sales de amonio con un contenido de sales de guanidina de 5 a 60 % en peso y de amoníaco o respectivamente de sales de amonio de 5 a 40 % en peso, en particular de 10 a 35 % en peso.

20 Como sales de amonio se han acreditado en este contexto sobre todo unos compuestos de la fórmula general (II)



significando

- 25 **R** = H, NH<sub>2</sub>, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,  
**X**<sup>⊖</sup> = acetato, carbonato, cianato, formiato, hidróxido, metilato y oxalato.

Las sales de guanidina empleadas conforme al invento así como eventualmente los otros componentes, que se componen de urea o respectivamente de sales de amonio, pasan a emplearse en forma de una solución, empleándose como disolvente de manera preferida sobre todo agua y/o un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Las soluciones acuosas y/o alcohólicas tienen en este caso un contenido preferido de materiales sólidos de 5 a 85 % en peso, en particular de 30 a 80 % en peso.

35 La solución de la sal de guanidina o de las mezclas de sales de guanidina, eventualmente también en combinación con urea en agua, poseen en este caso un potencial preferido de formación de amoníaco de 0,2 a 0,5 kg de amoníaco por litro de solución, en particular de 0,25 a 0,35 kg de amoníaco por litro de solución.

Se ha de considerar como esencial para el invento el hecho de que las sales de guanidina así como eventualmente los otros componentes adicionales se someten a una descomposición catalítica para dar amoníaco en el intervalo preferido de temperaturas de 150 a 350 °C, formándose, como otros componentes adicionales, dióxido de carbono así como eventualmente monóxido de carbono. Esta descomposición de las sales de guanidina para dar amoníaco se lleva a cabo en este contexto en presencia de unos revestimientos catalíticamente activos, no activos en oxidación, a base de unos óxidos, que se escogen entre el conjunto que se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio y dióxido de silicio así como de sus mezclas, o/y de unas zeolitas estables hidrotérmicamente, que han sido sometidas total o parcialmente a un intercambio de metales, en particular de unas zeolitas de hierro del tipo ZSM 5 o BEA. Como metales entran en cuestión en este contexto en particular los elementos de los grupos secundarios, y de manera preferida hierro o cobre. El correspondiente material de zeolita de Fe se produce según métodos conocidos tales como p.ej. el método de intercambio en estado sólido (en inglés "solid state exchange") por ejemplo con FeCl<sub>2</sub>, a continuación se aplica en forma de una suspensión espesa (en inglés "slurry") sobre el substrato (tal como p.ej. un cuerpo monolítico de cordierita), y se seca o respectivamente se calcina a unas temperaturas más altas (de aproximadamente 500 °C).

Los óxidos de metales, tales como óxido de titanio, óxido de aluminio y dióxido de silicio así como sus mezclas, se aplican de manera preferida sobre unos materiales de soporte metálicos tales como p.ej. unas aleaciones conductoras del calor (en particular aceros de cromo y aluminio).

De manera preferida, la descomposición catalítica de las sales de guanidina o respectivamente de los demás componentes se puede efectuar también para dar amoníaco y dióxido de carbono, empleándose, junto a un catalizador con unos revestimientos no activos en oxidación, además todavía un catalizador con unos revestimientos activos en oxidación a base de unos óxidos, que se escogen entre el conjunto que se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio y dióxido de silicio así como de sus mezclas, o/y de unas zeolitas estables hidrotérmicamente, que han sido sometidas total o parcialmente a un intercambio de metales, estando impregnados los revestimientos con oro y/o paladio como componentes activos en oxidación. Los correspondientes catalizadores con paladio y/u oro como componentes activos tienen de manera preferida un contenido de metales nobles de 0,001 a 2 % en peso. Con ayuda de tales catalizadores de oxidación, es posible evitar la formación indeseada de monóxido de carbono como producto secundario en el caso de la descomposición de las sales de guanidina ya al realizar la producción del amoníaco.

De manera preferida, para la descomposición catalítica de las sales de guanidina así como eventualmente de los otros componentes adicionales, se emplea un revestimiento catalítico con paladio o/y oro como componentes activos con un contenido de metales nobles de 0,001 a 2 % en peso, en particular de 0,01 a 1 % en peso.

Dentro del marco del presente invento es posible que se emplee un catalizador, que se componga de dos segmentos, conteniendo el primer segmento unos revestimientos no activos en oxidación y el segundo segmento unos revestimientos activos en oxidación. De manera preferida, de 5 a 90 % en volumen de este catalizador se compone de revestimientos no activos en oxidación y de 10 a 95 % en volumen se compone de revestimientos activos en oxidación. Alternativamente, la descomposición catalítica se puede llevar a cabo también en presencia de dos catalizadores dispuestos uno tras otro, conteniendo el primer catalizador unos revestimientos no activos en oxidación y el segundo catalizador unos revestimientos activos en oxidación.

La descomposición catalítica de las sales de guanidina empleadas conforme al invento así como eventualmente de los otros componentes adicionales para dar amoníaco se puede llevar a cabo en el interior de los gases de escape, en la corriente parcial o secundaria, o en el exterior de los gases de escape en una disposición autobárica y calentada por medios ajenos de los gases de escape del vehículo automóvil.

Con ayuda de las sales de guanidina, propuestas conforme al invento, es posible conseguir una reducción (disminución) en aproximadamente un 90 % de los óxidos de nitrógeno en los gases de escape de vehículos automóviles. Finalmente, también se disminuye manifiestamente el peligro de corrosión de las sales de guanidina empleadas conforme al invento en comparación con unas soluciones que contienen formiato de amonio.

Los siguientes Ejemplos deben de ilustrar el invento más detalladamente.

## **Ejemplos**

### **Ejemplo 1**

**Utilización de una solución acuosa al 40 % en peso de formiato de guanidinio (GF) (Fp = punto de congelación < -20 °C) como sustancia precursora de amoníaco en un generador autobárico de amoníaco correspondientemente a la descripción de acuerdo con la Figura 1**

Un motor 1 de un coche de turismo produce una corriente de gases de escape de 200 Nm<sup>3</sup>/h (Nm<sup>3</sup> = m<sup>3</sup> en condiciones normales) que es conducida pasando por el tubo intermedio 2 a través de un catalizador de oxidación de platino 3 y de un filtro de partículas 4 dentro del tubo intermedio 6 para los gases de escape. La composición de los gases de escape, medida con el analizador de gases por FTIR (infrarrojos con transformada de Fourier) 5, en el tubo intermedio 6 es de: 150 ppm (partes por millón) de monóxido de nitrógeno, NO; 150 ppm de dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub>; 7 % de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>; 8 % de vapor de agua, 10 ppm de monóxido de carbono, CO.

En un recipiente de depósito 7 se encuentra una solución de GF 8, que se introduce por atomización en un reactor 11 por medio de una bomba dosificadora 9 a través de una conducción de aportación 10 y de una boquilla 12. El reactor 11 se compone de un tubo dispuesto verticalmente, calentado a 250 °C, con un diámetro interno de 51 mm a base de un acero inoxidable austenítico, y posee una envoltura de calefacción 15. En el reactor 11 se encuentran los catalizadores 13 y 14. Los catalizadores son unos soportes metálicos revestidos con un dióxido de titanio de la entidad Südchemie AG, Heufeld, Alemania, que tienen un diámetro de 50 mm y una longitud de 200 mm; el fabricante de los soportes metálicos es: Emitec GmbH, 53797 Lohmar, Alemania. El catalizador 13 está basado en un tipo de soporte de celdillas gruesas MX/PE 40 cpsi, con una longitud de 100 mm. Corriente abajo, el catalizador 14 se compone del tipo de soporte de celdillas finas MX/PE 200 cpsi, con una longitud de 100 mm. La superficie frontal del catalizador de celdillas gruesas 13 es rociada con una solución de GF 8 desde una boquilla 12 por medio de una bomba dosificadora a presión 9. La boquilla 12 está dispuesta en el reactor 11 axialmente y corriente arriba

del catalizador de celdillas gruesas 13. Junto al catalizador 13 se evapora la porción de agua de la solución de GF 8 y junto a los catalizadores 13 y 14 se descompone termohidrolíticamente el GF de tal manera que se evita la formación de los productos intermedios urea y ácido isocianico, HNCO.

5 La mezcla resultante de amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono y vapor de agua se conduce a través del tubo de aportación 16 dentro del tubo intermedio 6 para los gases de escape, corriente arriba de un catalizador de SCR 18 a 300 °C dentro del gas de escape (200 Nm<sup>3</sup>/h), que ha sido tratado previamente con el catalizador 3 y con el filtro 4, del motor 1 del coche de turismo. La dosificación de la solución de GF 8 se regula con la bomba dosificadora a presión 9 de tal manera que con el analizador de gases por FTIR 17 se pueda medir una  
10 concentración de amoníaco de 270 ppm. En este caso, se efectúa simultáneamente un aumento de la concentración de CO en un 90 % hasta 100 ppm mediante la descomposición de la porción de formiato de la solución de GF 8. El aumento del contenido de CO<sub>2</sub> y de vapor de agua debido a la evaporación y la descomposición de la solución de GF 8, es, conforme a lo esperado, pequeño y casi no medible. La hidrólisis catalítica del GF es completa, ya que con el analizador de gases 17 no se puede detectar nada de ácido isocianico, HNCO, y no se pueden comprobar  
15 deposiciones algunas de urea ni de sus productos de descomposición.

Corriente abajo del catalizador de SCR 18, con el analizador de gases por FTIR 19 se mide una reducción de la concentración de NO y NO<sub>2</sub> en un 90 % hasta 30 ppm. En este caso, tiene lugar una reacción completa del amoníaco, NH<sub>3</sub>, con NO y NO<sub>2</sub> para dar nitrógeno, N<sub>2</sub>. La concentración del amoníaco detrás del catalizador de SCR 19 es < 2 ppm.

Los analizadores de gases por FTIR 5, 17 y 19 hacen posible un análisis simultáneo en los gases de escape de los componentes NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, amoníaco, NH<sub>3</sub> y ácido isocianico, HNCO.

#### 25 **Ejemplo 2**

Se trabaja de una manera análoga a la del Ejemplo 1, pero el catalizador de dióxido de titanio 14 se reemplaza por un catalizador de óxido de paladio y dióxido de titanio, habiendo sido impregnado el dióxido de titanio con una solución acuosa de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de tal manera que, después de la desecación y de la calcinación (durante 5 horas a 500 °C), resulta un catalizador, que contiene 1 % en peso de PdO (= aproximadamente 0,9 % en peso de Pd), y que da lugar a una oxidación parcial del monóxido de carbono. En el analizador de gases por FTIR 17 no es medible ningún aumento de la concentración de CO.

#### 35 **Ejemplo 3** (no conforme al invento)

Se trabaja de una manera análoga al Ejemplo 1, pero en lugar de la solución al 40 % en peso de formiato de guanidinio se emplea una solución al 15 % en peso de carbonato de di-guanidinio. El reactor 11 se calienta asimismo a 250 °C, los catalizadores 13 y 14 son idénticos a los del Ejemplo 1.

40 En el analizador de gases 17 no se detecta ningún producto secundario (< 1 ppm), el aumento de la cantidad de CO<sub>2</sub> corresponde, con aproximadamente 40 ppm, a lo esperado; en el analizador de gases 19 se puede detectar una reducción de la concentración de NO y NO<sub>2</sub> en aproximadamente un 92 % a 25 ppm.

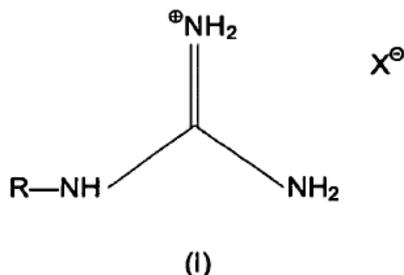
#### 45 **Ejemplo 4**

Se trabaja de una manera análoga al Ejemplo 1, pero los catalizadores 13 y 14 se componen de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el reactor 11 se hace funcionar a una temperatura de 350 °C.

50 En el analizador de gases 17, como productos secundarios se miden solamente CO (80 ppm) y HCN (< 10 ppm); detrás del catalizador de SCR, en el analizador de gases 19, se miden una reducción de la cantidad de NO y NO<sub>2</sub> en un 85 % hasta 45 ppm, así como nada de HCN.

## REIVINDICACIONES

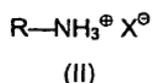
1. Procedimiento para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en gases de escape de vehículos automóviles, **caracterizado porque** se descomponen catalíticamente unas soluciones de sales de guanidina con un potencial de formación de amoníaco de 80 a 850 g/kg eventualmente en combinación con urea y/o amoníaco y/o sales de amonio en presencia de unos revestimientos catalíticamente activos, no activos en oxidación, a base de unos óxidos, que se escogen entre el conjunto que se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de silicio y de sus mezclas, o/y de unas zeolitas estables hidrotérmicamente, que han sido sometidas total o parcialmente a un intercambio de metales, y el gas resultante, que contiene amoníaco, se aporta al gas de escape del vehículo automóvil corriente arriba de un catalizador de SCR, empleándose unas sales de guanidina de la fórmula general (I)



significando

- R** = H, NH<sub>2</sub>, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,  
**X**<sup>⊖</sup> = acetato, cianato, formiato, hidróxido, metilato y oxalato.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplea una mezcla de dos o más diferentes sales de guanidina.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 2, **caracterizado porque** la sal de guanidina tiene un potencial de formación de amoníaco de 250 a 600 g/kg.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado porque** la mezcla de una sal de guanidina y de urea tiene un contenido de la sal de guanidina de 5 a 60 % en peso y un contenido de urea de 5 a 35 % en peso, o porque la mezcla de una sal de guanidina y de amoníaco o respectivamente de unas sales de amonio tiene un contenido de la sal de guanidina de 5 a 60 % en peso y de amoníaco o respectivamente de la sal de amonio de 5 a 40 % en peso.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado porque** las sales de amonio se componen de los compuestos de la fórmula general (II)



- significando
- R** = H, NH<sub>2</sub>, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,  
**X**<sup>⊖</sup> = acetato, carbonato, cianato, formiato, hidróxido, metilato y oxalato.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado porque** la sal de guanidina así como eventualmente los otros componentes adicionales se emplean en el seno de un disolvente, que se compone de agua y/o de un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** la solución acuosa y/o alcohólica tiene un contenido de materiales sólidos de 5 a 85 % en peso, en particular de 30 a 80 % en peso.

- 5 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7,  
**caracterizado porque**  
la solución de la sal de guanidina o de las mezclas de sales de guanidina, eventualmente también en mezcla con urea en agua, posee un potencial de formación de amoníaco de 0,2 a 0,5 kg de amoníaco por litro de la solución, en particular de 0,25 a 0,35 kg/l.
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8,  
**caracterizado porque**  
la sal de guanidina así como eventualmente los otros componentes adicionales se transforman en amoníaco mediante una descomposición catalítica en el interior de los gases de escape, en la corriente parcial o secundaria de los gases de escape del vehículo automóvil, o en el exterior de los gases de escape en una disposición autobárica y calentada por medios ajenos.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9,  
**caracterizado porque**  
para realizar la descomposición catalítica de la sal de guanidina así como eventualmente de los otros componentes adicionales para dar amoníaco, dióxido de carbono y eventualmente monóxido de carbono, junto a un catalizador con unos revestimientos no activos en oxidación se emplea además todavía un catalizador con unos revestimientos activos en oxidación, de manera preferida un catalizador con unos revestimientos activos en oxidación a base de unos óxidos, que se escogen entre el conjunto que se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio así como dióxido de silicio, de unas zeolitas metálicas estables hidrotérmicamente y sus mezclas, que se han impregnado con oro y/o paladio.
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10,  
**caracterizado porque**  
se emplea un catalizador con unos revestimientos activos en oxidación, que se componen de paladio y/u oro como componentes activos con un contenido de metales nobles de 0,001 a 2 % en peso.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11,  
**caracterizado porque**  
se emplea un catalizador, que se compone de dos segmentos, conteniendo el primer segmento unos revestimientos no activos en oxidación y el segundo segmento unos revestimientos activos en oxidación, realizándose que de manera preferida un 5 a 90 % en volumen de este catalizador se compone de unos revestimientos no activos en oxidación y un 10 a 95 % en volumen se compone de unos revestimientos activos en oxidación.
- 30 35 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 12,  
**caracterizado porque**  
la descomposición catalítica se lleva a cabo en presencia de dos catalizadores dispuestos uno tras otro, componiéndose el primer catalizador de unos revestimientos no activos en oxidación y el segundo catalizador de unos revestimientos activos en oxidación.
- 40 45 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 13,  
**caracterizado porque**  
la descomposición catalítica de las soluciones de sales de guanidina se lleva a cabo a 150 hasta 350 °C.

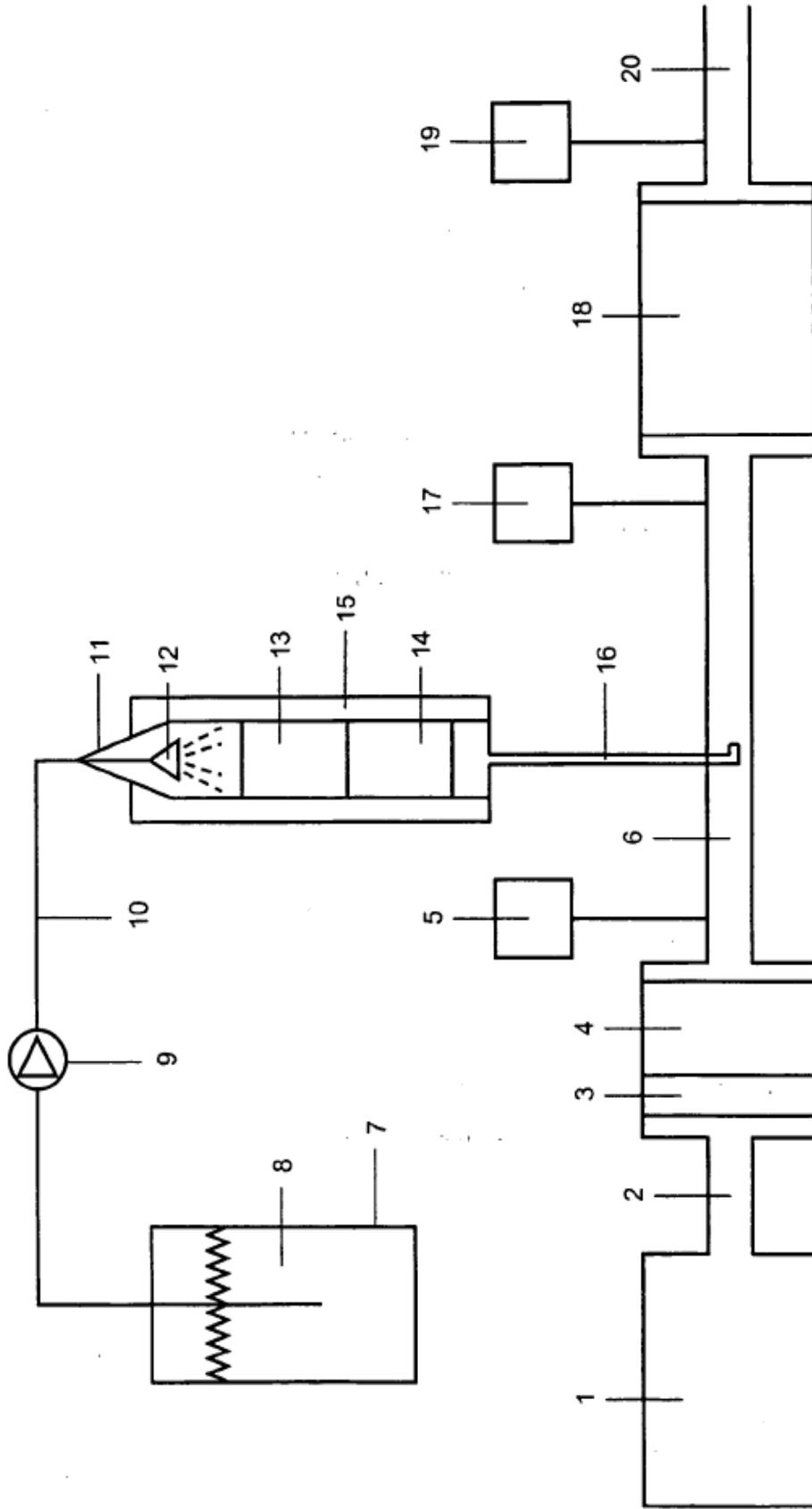


Figura 1