

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 161**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

F01N 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2005 E 10009437 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **06.04.2011 EP 2305367**

54 Título: **Sistema de catalizador para la eliminación del óxido de nitrógeno y método de eliminación del óxido de nitrógeno**

30 Prioridad:

27.02.2004 JP 2004055351

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

22.01.2013

73 Titular/es:

TOKYO ROKI CO. LTD. (50.0%)
3-12-3 Nakamachidai Tsuzuki-ku Yokohama-shi,
Kanagawa
224-0041 , JP y
UD TRUCKS CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

MORI, TAKAYUKI;
IWAMI, NOBUYA;
KUMAGAI, TAKAYUKI;
KANAYA, ISAMU;
UENO, HIROKI y
HIRATA, KIMINOBU

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 394 161 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).

Sistema de catalizador para la eliminación del óxido de nitrógeno y método de eliminación del óxido de nitrógeno

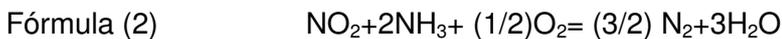
Descripción

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención hace referencia a un sistema de catalizador para la eliminación de óxido de nitrógeno y un método de eliminación de óxido de nitrógeno.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

10 [0002] Para la eliminación de óxidos de nitrógeno, se han usado de forma convencional técnicas (véase Fórmulas (1) y (2) abajo) para desnitrificar de forma reductora los óxidos de nitrógeno mediante el contacto con un catalizador que tenga, como componentes principales, óxido de titanio y óxido de vanadio en presencia de amoníaco (véase la solicitud de patente japonesa nº H7-275656, por ejemplo). Sin embargo, se ha sugerido la posibilidad de que el amoníaco que no haya reaccionado
 15 escape (fluya) y cause problemas como la contaminación ambiental, en los casos en los que se usa amoníaco en grandes cantidades, o cuando las condiciones de reacción (como la velocidad espacial, temperatura, y similares) para la desnitrificación reductora no son apropiadas. Así, se ha conocido un método para entrar en contacto con un catalizador de alúmina que soporta platino y para descomponer amoníaco por
 20 oxidación de manera que se evite la fuga de amoníaco.



[0003] Se revela un sistema para eliminar los óxidos de nitrógeno y evitar el amoníaco sin reaccionar en el texto JP-A-9280012.

25 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

RESUMEN

[0004] Por otra parte, se ha sugerido que el vanadio incluido en el catalizador para desnitrificar de manera reductora los óxidos de nitrógeno es nocivo, lo que ha provocado una preocupación por los problemas medioambientales debidos a la
 30 emisión de componentes del catalizador. Se ha sugerido así que el uso de catalizadores que incluyen componentes nocivos es problemático.

[0005] También se ha destacado que, en el caso de un catalizador para descomponer amoníaco por oxidación en nitrógeno y agua (véase Fórmula (3)), se generan óxidos de nitrógeno (en particular N_2O) en concentraciones más elevadas en la oxidación de
 35 amoníaco (véase Fórmula (4) hasta la (6)), mostrando de este modo las posibilidades de que ocurran problemas como el calentamiento global y la contaminación medioambiental.

Fórmula (3)	$2\text{NH}_3 + (3/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Fórmula (4)	$2\text{NH}_3 + (5/2)\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$
Fórmula (5)	$2\text{NH}_3 + (7/2)\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Fórmula (6)	$2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$

5

[0006] La presente invención se ha llevado a cabo para solucionar los problemas anteriores, y es por lo tanto un objeto de la presente invención proporcionar un sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno y un método de eliminación de óxido de nitrógeno según las reivindicaciones adjuntas. El sistema catalizador y el método pueden comprender un catalizador que está libre de metales que se haya sugerido que son nocivos y capaz de lograr la eliminación de óxidos de nitrógeno de manera eficaz, y otro catalizador que es capaz de reducir la generación de óxidos de nitrógeno y capaz de descomponer por oxidación el amoníaco sin reaccionar en el nitrógeno y agua de forma eficaz.

[0007] Los presentes inventores han descubierto que los óxidos de nitrógeno se pueden eliminar de manera eficaz cuando son desnitrificados de forma reductora por urea, adoptando un catalizador (en lo sucesivo llamado “catalizador basado en óxido de Ce-W-Zr”) obtenido mediante la adición de cerio a un óxido complejo de tipo óxido de tungsteno-zirconia, un catalizador (en lo sucesivo llamado “catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al”) obtenido a partir de la adición de hierro a un óxido complejo de tipo sílice-alúmina y un catalizador (en lo sucesivo llamado “catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr”) obtenido a partir de la adición de cerio y azufre a un óxido complejo de tipo titania-zirconia.

[0008] Además, los presentes inventores han descubierto también que los óxidos de nitrógeno pueden eliminarse de forma más efectiva cuando son desnitrificados de forma reductora por la urea, mediante la adopción de un catalizador mixto del catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al, en comparación con los casos en los que se utiliza sólo un catalizador como el catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr, el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al, o similares.

[0009] Además, los presentes inventores han descubierto que la generación de óxidos de nitrógeno se puede reducir y el amoníaco se puede descomponer por oxidación en nitrógeno y agua de forma eficaz, cuando el amoníaco se descompone por termo-oxidación mediante un catalizador (en lo sucesivo llamado “catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si”) obtenido a partir de la adición de platino a un óxido complejo de tipo sílice-alúmina.

[0010] Además, los presentes inventores han descubierto que la generación de óxidos de nitrógeno puede ser más reducida y se puede descomponer el amoníaco por

oxidación en nitrógeno y agua con una mayor eficacia cuando el amoníaco se descompone por oxidación mediante un catalizador obtenido mediante el transporte de un catalizador mixto del catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al en el catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si, en comparación con el caso en el que se usa exclusivamente el catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si. De esta manera, los presentes inventores han alcanzado la finalización de la presente invención.

[0011] Concretamente, el sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno según la presente invención es un sistema de catalizador que comprende: una primera parte de reacción para desnitrificar el óxido de nitrógeno mediante la reacción con amoníaco, proporcionándose un primer catalizador que contiene, como componentes activos, al menos: un óxido complejo compuesto por dos o más óxidos elegidos entre sílice, alúmina, titania, zirconia y óxido de tungsteno; y un metal de las tierras raras o un metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V) y una segunda parte de reacción para descomponer por oxidación el amoníaco que ha escapado de la primera parte de reacción, proporcionándose un segundo catalizador según se define en la reivindicación 1. Obsérvese que el primer catalizador también puede contener azufre o fósforo.

[0012] El primer catalizador puede contener, como componentes activos, al menos: un óxido complejo de tipo titania-zirconia; un metal de las tierras raras o un metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V); y azufre o fósforo; o puede contener, como componentes activos, al menos: un óxido complejo de tipo óxido de tungsteno-zirconia; un metal de las tierras raras o un metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V); y azufre o fósforo. Además, el primer catalizador puede contener, como componentes activos, al menos, un óxido complejo de tipo sílice-alúmina y un metal de las tierras raras; o puede constar de un óxido complejo de tipo sílice-alúmina y un metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V).

[0013] Téngase en cuenta que un compuesto soportado en el primer catalizador, en el que el compuesto contiene, como componentes activos, al menos: un óxido seleccionado entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno; y un metal de las tierras raras o un metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V) es soportado por el primer catalizador. Obsérvese que el primer catalizador y el compuesto pueden ser diferentes el uno del otro en cuanto a los componentes (composición). Además, un compuesto que contiene, como componentes activos, al menos: un óxido seleccionado entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno; y un metal de las tierras raras o un metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V) puede ser soportado por el segundo catalizador. Obsérvese que el

segundo catalizador y el compuesto pueden ser diferentes el uno del otro en cuanto a los componentes (composición).

[0014] Además, el primer catalizador puede ser soportado por un sustrato portador.

5 **[0015]** El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno según la presente invención puede comprender además, en un lado de entrada de la primera parte de reacción, una tercera parte de reacción para oxidar compuestos de nitrógeno mediante la reacción con oxígeno.

10 **[0016]** El método de eliminación de óxido de nitrógeno según la presente invención comprende desnitrificar el óxido de nitrógeno de forma reductora poniendo en contacto el mismo con un primer catalizador en presencia de amoníaco, conteniendo el primer catalizador, como componentes activos, al menos: un óxido complejo que comprende dos o más óxidos seleccionados entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno; y un metal de tierras raras o metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V) y descomponer el amoníaco que no haya reaccionado por oxidación mediante
15 el contacto del mismo con una segunda parte de reacción como se define en la reivindicación 1.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0017]

20 La FIG. 1 es una vista que muestra una constitución global ejemplar de un silenciador de purificación de los gases de escape según un modo de realización de la presente invención.

La FIG. 2 es un gráfico de un resultado de difracción de rayos X de un catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr producido por el Ejemplo 1.

25 La FIG. 3 es un gráfico de un resultado de difracción de rayos X de un catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al producido por el Ejemplo 2.

La FIG. 4 es un gráfico de un resultado de difracción de rayos X de un catalizador basado en óxido de Ce-W-Zr producido por el Ejemplo 3.

La FIG. 5 es un gráfico de un resultado de difracción de rayos X de un catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si producido por el Ejemplo 4.

30 La FIG. 6 es un gráfico del resultado de examen de un efecto del catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr producido en el Ejemplo 1, en la descomposición térmica de la urea.

La FIG. 7 es un gráfico del resultado de una comparación con un catalizador basado en V₂O₅-TiO₂ (círculo negro) relativa a la característica de eliminación de NO_x del catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr (círculo en blanco) obtenido en el Ejemplo 1.

35 La FIG. 8 es un gráfico del resultado del examen de la característica de eliminación de NO_x mediante prueba de evaluación estable del aparato concreto que adopta el catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr obtenido en el Ejemplo 1.

La FIG. 9 es un gráfico de un resultado de una comparación con el catalizador basado en $V_2O_5-TiO_2$ (círculo negro) relativo a la característica de adsorción de amoníaco del catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al (círculo en blanco) obtenido en el Ejemplo 2.

5 La FIG. 10 es un gráfico del resultado de una comparación con el catalizador basado en $V_2O_5-TiO_2$ (círculo negro) relativo a la característica de eliminación de NOx del catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al (círculo) obtenido en el Ejemplo 2.

La FIG. 11 es un gráfico del resultado de examen de una característica de eliminación de NOx por una prueba de evaluación estable del aparato concreto que adopta el
10 catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al obtenido en el Ejemplo 2.

La FIG. 12 es un gráfico del resultado de una comparación con el catalizador basado en $V_2O_5-TiO_2$ (círculo negro) relativo a la característica de eliminación de NOx del catalizador basado en óxido de Ce-W-Zr (círculo) obtenido en el Ejemplo 3.

La FIG. 13 es un gráfico del resultado de examen de la característica de eliminación
15 de NOx por una prueba de evaluación estable del aparato concreto en un modo de realización de la presente invención que adopta un catalizador mixto de catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y un catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al.

La FIG. 14 es un gráfico del resultado de una comparación con catalizador basado en Pt-alúmina (círculo en blanco) relativa a la característica de reducción de amoníaco del
20 catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si (círculo negro) obtenido en el Ejemplo 4.

La FIG. 15 es un gráfico del resultado de una comparación con el catalizador basado en Pt-alúmina (círculo en blanco) relativa a la característica de generación de $NH_3 \rightarrow N_2O$ del catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si (círculo negro) obtenido en el Ejemplo 4.

25 La FIG. 16 es un gráfico del resultado de la comparación con el catalizador basado en Pt-alúmina (marca x) relativa a la característica de adsorción de amoníaco del catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si (círculo negro) obtenido en el Ejemplo 4.

La FIG. 17 es un gráfico del resultado de la comparación entre un catalizador Fresh de fuga A (círculo en blanco), un catalizador Fresh de fuga B (círculo negro), y un
30 catalizador Fresh de fuga C (triángulo), en relación con la característica de eliminación de amoníaco, en un modo de realización de la presente invención.

La FIG. 18 es un gráfico del resultado de la comparación entre el catalizador Fresh de fuga A (círculo), el catalizador Fresh de fuga B (círculo negro), y el catalizador Fresh de fuga C (triángulo), en relación con la característica de generación de N_2O , en un
35 modo de realización de la presente invención.

La FIG. 19 es un gráfico del resultado de la comparación entre el catalizador Fresh de fuga A (círculo), el catalizador Fresh de fuga B (círculo negro), y el catalizador Fresh

de fuga C (triángulo) en relación con la característica de generación de óxido de nitrógeno (NOx), en un modo de realización de la presente invención.

La FIG. 20 es un gráfico del resultado de evaluación del gas de escape mediante una evaluación de modo D13 simple que adopta un sistema de catalizador según un modo
5 de realización de la presente invención.

La FIG. 21 es un gráfico del resultado de evaluación del gas de escape de una evaluación de modo JE05 que adopta un sistema de catalizador según un modo de realización de la presente invención.

EXPLICACIONES DE LAS LETRAS O NÚMEROS

10 **[0018]**

10 primera unidad de procesamiento de información

20 parte de eliminación/tratamiento del óxido de nitrógeno

30 primera parte de reacción

40 segunda parte de reacción

15 50 parte de inyección de agente desnitrificador/reductor

100 sistema de catalizador

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0019] Los modos de realización basados en los descubrimientos arriba mencionados se explicarán en detalle en relación con los Ejemplos.

20 Constitución general del sistema de catalizador

[0020] El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno (en lo sucesivo llamado simplemente "sistema de catalizador") según la presente invención se utiliza de modo ejemplar para eliminar el óxido de nitrógeno del gas de escape generado por la combustión de combustibles como el diesel, gasolina, carbón y similares. Los

25 modos de realización del sistema de catalizador de la presente invención se explicarán tomando como ejemplo un silenciador de purificación de gases de escape. La FIG. 1 muestra una constitución general ejemplar del silenciador de purificación de gases de escape según un modo de realización de la presente invención. Como se muestra en la FIG. 1, el sistema de catalizador 100 se proporciona con una parte de oxidación/tratamiento de un compuesto de nitrógeno 10, una parte de
30 eliminación/tratamiento de óxido de nitrógeno 20, una parte de inyección de agente desnitrificador/reductor 50, entre otros.

[0021] La parte de oxidación/tratamiento del compuesto de nitrógeno 10 es para oxidar un compuesto de nitrógeno mediante la reacción del mismo con oxígeno, y
35 cuenta con un catalizador de oxidación del compuesto de nitrógeno capaz de oxidar un compuesto de nitrógeno de forma efectiva.

[0022] La parte de purificación/tratamiento de óxido de nitrógeno 20 es para eliminar el óxido de nitrógeno liberado por la parte de oxidación/tratamiento del compuesto de nitrógeno 10. La parte de eliminación/tratamiento del óxido de nitrógeno 20 se proporciona con una primera parte de reacción 30 para hacer reaccionar óxido de nitrógeno con amoníaco para así desnitrificar el óxido de nitrógeno, y una segunda parte de reacción 40 para descomponer por oxidación el amoníaco que sale de la primera parte de reacción. La primera parte de reacción 30 cuenta con un catalizador de reducción ayudado por amoníaco capaz de desnitrificar de forma reductora el óxido de nitrógeno mediante amoníaco de forma eficaz, y la segunda parte de reacción 40 cuenta con un catalizador de eliminación de la emisión de amoníaco sin reaccionar capaz de descomponer por oxidación el amoníaco de forma eficaz.

[0023] La parte de inyección de agente desnitrificador/reductor 50 se proporciona para inyectar un agente desnitrificador/reductor en la parte de eliminación/tratamiento de óxido de nitrógeno 20.

[0024] Debe tenerse en cuenta que a pesar de que la primera parte de reacción 30 y la segunda parte de reacción 40 se proporcionen en la única parte de tratamiento 20 en este modo de realización de la presente invención, las partes de reacción también pueden facilitarse en partes de tratamiento separadas.

Agente desnitrificador/reductor

[0025] Aunque se puede adoptar una fuente de amoníaco como el amoníaco, agua amoniacal (licor de amoníaco), amoníaco licuado, o similares, como agente desnitrificador/reductor para inyectarse en la parte de eliminación/tratamiento del óxido de nitrógeno 20 por la parte de inyección de agente desnitrificador/reductor 50, también se puede elegir un precursor del amoníaco capaz de generar amoníaco en la parte de eliminación/tratamiento de óxido de nitrógeno 20. Los ejemplos del precursor del amoníaco incluyen urea, solución acuosa de urea, y similares, capaces de generar amoníaco mediante descomposición térmica. Resulta preferible elegir urea, solución acuosa de urea, o similares, como agente desnitrificador/reductor desde un punto de vista medioambiental y por otros motivos.

[0026] La cantidad de agente desnitrificador/reductor que se debe inyectar no se encuentra especialmente limitada en la medida en que sea suficiente para descomponer de forma reductora el óxido de nitrógeno, y preferiblemente de acuerdo con las características debidas como cantidades óxidos de nitrógeno, rendimiento de eliminación del catalizador, y similares. De este modo, el ajuste de una cantidad de agente desnitrificador/reductor y su inyección en la parte de eliminación/tratamiento de óxido de

reductora eficazmente, permitiendo así una restricción en la cantidad de fuga de amoníaco.

Catalizador de reducción ayudado por amoníaco

5 **[0027]** A continuación, se explicará el catalizador de reducción ayudado por amoníaco proporcionado en la primera parte de reacción 30. El catalizador de reducción ayudado por amoníaco contiene, como componentes activos, al menos: un óxido complejo compuesto por dos o más óxidos elegidos entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno; y un metal de las tierras raras o un metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V). Téngase en cuenta que el catalizador de reducción ayudado por amoníaco puede estar compuesto por, al menos: un óxido complejo que contiene 10 dos o más óxidos elegidos entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno; y un metal de las tierras raras o metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V). Los ejemplos de combinación para el óxido complejo incluyen sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, sílice-óxido de tungsteno, alúmina-titania, alúmina-zirconia, 15 alúmina-óxido de tungsteno, titania-zirconia, titania-óxido de tungsteno, óxido de tungsteno-zirconia, y similares. A pesar de que aquí se ejemplifiquen óxidos complejos compuestos cada uno de dos óxidos, un óxido complejo puede constar de tres o más óxidos.

20 **[0028]** Las formas preferidas del óxido complejo son titania-zirconia, sílice-alúmina, óxido de tungsteno-zirconia, y similares. Es preferible el óxido complejo de tipo titania-zirconia, puesto que es capaz de restringir la generación de un subproducto (como ácido ciánico) en la descomposición térmica de la urea, y capaz de descomponer de manera reductora el óxido de nitrógeno eficazmente en condiciones de reacción de 230 a 500 °C. El óxido complejo de tipo sílice-alúmina también resulta preferible, en 25 cuanto a que es excelente en la adsorción de amoníaco, y especialmente, es capaz de retener el amoníaco incluso en condiciones de reacción de 200 a 400 °C. De este modo, el uso de óxido complejo de tipo sílice-alúmina permite la mejora del rendimiento de la actividad catalítica. Es preferible el óxido complejo de tipo óxido de tungsteno-zirconia, en cuanto a que es excelente en durabilidad.

30 **[0029]** Obsérvese que, en el caso del óxido complejo de tipo titania-zirconia, es especialmente preferible tener una proporción de composición molar (Ti:Zr) entre titanio y zirconio en el intervalo de 8:2 a 2:8. En el caso del óxido complejo de tipo sílice-alúmina, es preferible tener una proporción de composición molar (Si:Al) entre silicio y aluminio en el intervalo de 5:1 a 500:1. Además, en el caso del óxido complejo 35 de tipo óxido de tungsteno-zirconia, es preferible tener una proporción de composición molar (W:Zr) entre óxido de tungsteno y zirconio en el intervalo de 1:20 a 1:5.

[0030] Los ejemplos de metales de tierras raras incluyen escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), promecio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yd), lutecio (Lu), y similares.

5 **[0031]** Los ejemplos de metales de transición incluyen cualquiera de las sustancias simples hechas de la primera fila de los elementos de los metales de transición (^{21}Sc a ^{29}Cu), los elementos de los metales de transición de la segunda fila (^{39}Y a ^{47}Ag), y los elementos de los metales de transición de la tercera fila (^{72}Hf a ^{79}Au), excepto los metales nocivos como el cobre (Cu), cobalto (Co), níquel (Ni), manganeso (Mn), cromo
10 (Cr), y vanadio (V).

[0032] Obsérvese que el catalizador de reducción ayudado por amoníaco puede contener además azufre o fósforo. De este modo, la inclusión de azufre o fósforo en el catalizador de reducción ayudado por amoníaco permite que el óxido de nitrógeno se descomponga de forma reductora eficazmente. Además, el catalizador de reducción
15 ayudado por amoníaco puede contener otro óxido, otro metal de tierras raras o metal de transición, o un compuesto que contenga, como componentes activos, óxido y un metal de tierras raras o metal de transición, para descomponer de forma reductora óxido de nitrógeno eficazmente. Una óxido tal no se encuentra particularmente limitado en la medida en que sea un óxido resistente al calor, y los ejemplos preferidos del mismo son un óxido elegido entre al menos sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno, y un óxido complejo compuesto por dos o más óxidos elegidos de al menos
20 sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno. Obsérvese que el catalizador de reducción ayudado por amoníaco puede ser: un catalizador que contenga, como componentes activos, un óxido complejo compuesto por dos o más óxidos elegidos entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno, y un metal de tierras raras
25 o metal de transición (excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V), que soporta un compuesto que contiene, como componentes activos, óxido y un metal de tierras raras o metal de transición; o el catalizador anterior simplemente mezclado con el compuesto anterior. Téngase en cuenta que la proporción de peso entre el catalizador y el compuesto se encuentra preferentemente en el rango de 0,2:0,8 a 0,8:0,2.
30

[0033] El contenido del metal de tierras raras o el metal de transición en el catalizador de reducción ayudado por amoníaco se encuentra preferentemente en el rango del 2% en peso al 50% en peso. Además, el contenido de azufre o fósforo en el catalizador de reducción ayudado por amoníaco es preferentemente del 10% en peso o menos, y en
35 el caso del óxido complejo de tipo titania-zirconia, se encuentra deseablemente en el rango de 0,5% en peso a 10% en peso.

[0034] La aplicación del catalizador de reducción ayudado por amoníaco descrito arriba al sistema de catalizador según la presente invención permite una eliminación eficaz de óxido de nitrógeno. Obsérvese que aunque el catalizador de reducción ayudado por amoníaco puede usarse directamente, también puede ser soportado por un sustrato portador de manera que se logre la eliminación de óxido de nitrógeno de una forma más eficaz. Para el sustrato portador, es preferible adoptar un sustrato de estructura en panal, un sustrato poroso, o similar, por ejemplo.

Catalizador de eliminación del amoníaco sin reaccionar

[0035] A continuación se describirá el catalizador de eliminación del amoníaco sin reaccionar proporcionado en la segunda parte de reacción 40. El catalizador de eliminación de amoníaco sin reaccionar contiene, como componentes activos, al menos, un metal noble y un óxido complejo de tipo sílice-alúmina. Los ejemplos de metal noble incluyen oro (Au), plata (Ag), el grupo del platino (rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), osmio (Os), iridio (Ir), y platino (Pt)), y similares. El contenido de metal noble en el catalizador de eliminación de amoníaco sin reaccionar se encontrará preferentemente en el intervalo de 0,1% en peso a 5% en peso, y en especial preferiblemente en el intervalo de 0,3% en peso a 3% en peso. En particular, es preferible que la proporción de composición molar entre silicio y aluminio (Si:Al) en el óxido complejo de tipo sílice-alúmina se encuentre dentro del intervalo de 10:1 a 100:1.

[0036] El catalizador de eliminación de amoníaco sin reaccionar puede contener óxido, otro metal de tierras raras o metal de transición, o un compuesto que contenga, como componentes activos, óxido y un metal de tierras raras o metal de transición, para restringir la generación de óxido de nitrógeno y para descomponer por oxidación el amoníaco sin reaccionar de forma eficaz. El compuesto puede contener también azufre, fósforo, o similar.

[0037] Tales óxidos no se encuentran especialmente limitados en la medida en que sea un óxido resistente al calor, y sus ejemplos preferibles son óxidos seleccionados entre al menos sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno, y un óxido complejo compuesto por dos o más óxidos elegidos entre al menos sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno, y es particularmente preferible un óxido complejo de tipo titania-zirconia, un óxido complejo de tipo sílice-alúmina, o su mezcla.

[0038] Obsérvese que el catalizador de eliminación de amoníaco sin reaccionar puede ser un catalizador que contiene, como componentes activos, al menos, un metal noble y un óxido complejo de tipo sílice-alúmina, que soporta un compuesto que contiene, como componentes activos, óxido y un metal de tierras raras o metal de transición o un catalizador tal mezclado simplemente con dicho compuesto. La proporción de peso

entre el catalizador y el compuesto se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1:10. Téngase en cuenta que es especialmente preferible en este caso que la proporción de composición molar entre silicio y aluminio (Si:Al) en el óxido complejo de tipo sílice-alúmina del catalizador se encuentre en el intervalo de 5:1 a 500:1.

5 **[0039]** El contenido del metal de tierras raras o el metal de transición en el compuesto está preferiblemente dentro del intervalo de 2% en peso a 50% en peso. Además, el contenido de azufre o fósforo en el compuesto es preferiblemente del 10% en peso o inferior, y preferiblemente dentro del intervalo de 0,5% en peso a 10% en peso en el caso del óxido complejo de tipo titania-zirconia.

10 **[0040]** La aplicación del catalizador de eliminación de amoníaco sin reaccionar arriba descrito al sistema catalizador según la presente invención permite la restricción eficaz de la generación de óxido de nitrógeno, y la descomposición oxidativa eficaz del amoníaco sin reaccionar. Téngase en cuenta que aunque el catalizador de eliminación de amoníaco sin reaccionar puede usarse directamente, según la invención es
15 soportado en un sustrato portador de manera que logre de forma eficaz la restricción de generación de óxido de nitrógeno y la descomposición oxidativa de amoníaco sin reaccionar. Para el sustrato portador, se utiliza un sustrato de estructura en panal.

[0041] Téngase en cuenta que el catalizador de reducción ayudado por amoníaco y el catalizador de eliminación de amoníaco sin reaccionar puede producirse por métodos
20 como el método de impregnación, método de amasado, método de coprecipitación, método sol-gel, y similares.

Método de eliminación de óxido de nitrógeno

[0042] El método de eliminación de óxido de nitrógeno según la presente invención incluye las fases de poner en contacto el óxido de nitrógeno con un catalizador de
25 reducción ayudado por amoníaco en presencia de amoníaco para desnitrificar de forma reductora el óxido de nitrógeno, y poner en contacto el amoníaco no tratado con un catalizador de eliminación del amoníaco sin reaccionar para descomponer por oxidación el amoníaco que no haya reaccionado. Estas fases permiten que se elimine eficazmente el óxido de nitrógeno y el amoníaco.

30 **[0043]** Téngase en cuenta que, en el caso de la eliminación de óxidos de nitrógeno en un gas de escape generado en la combustión de un combustible como diesel o carbón, la velocidad espacial del gas de escape se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5.000 /h a 200.000 /h, y en particular preferiblemente en el intervalo de 10.000 /h a 50.000 /h. La cantidad de sustancia de amoníaco se encuentra
35 preferiblemente en el intervalo de 0,6 moles a 1,0 moles en relación con 1 mol de óxidos de nitrógeno, y en particular preferiblemente en el intervalo de 0,7 moles a 0,9 moles en relación con 1 mol de óxidos de nitrógeno.

[0044] La temperatura de reacción en la desnitrificación reductora se encuentra preferiblemente en el intervalo de 150 °C a 500 °C, en especial preferiblemente en el intervalo de 185 °C a 500 °C en el que el catalizador de reducción ayudado por amoníaco puede adsorber de forma eficaz el amoníaco después, y más preferiblemente en el intervalo de 220 °C a 500 °C en el que los óxidos de nitrógeno pueden eliminarse de forma eficaz. Obsérvese que, en caso de generación de amoníaco por adición de urea, la temperatura de reacción en la desnitrificación reductora se encuentra preferiblemente en el intervalo de 170 °C a 250 °C en el que el amoníaco puede generarse de forma eficaz. Además, la temperatura de reacción en la descomposición oxidativa se encuentra preferiblemente en el intervalo de 150 °C a 500 °C.

EJEMPLOS

[0045] La presente invención se explicará específicamente basándonos en los Ejemplos. Téngase en cuenta que estos Ejemplos se facilitan exclusivamente para explicar la presente invención, y no limitan el ámbito de la presente invención.

[Ejemplo 1]

<Producción de catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr>

[0046] Se preparó una solución de mezcla acuosa de 100g de sal de Zr (sulfato de zirconio), 50g de sal de Ti (cloruro de titanio), y 50g de sal de Ce (nitrato de cerio) disuelta en 1L de agua, seguido de la adición de una solución alcalina (agua amoniacal) para la neutralización, y filtración. Se calentó la solución a 400°C o más y se pulverizó para obtener un polvo. A continuación, se confirmó por difracción de rayos X que este polvo era un catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr (véase FIG. 2).

[Ejemplo 2]

<Producción de catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al>

[0047] Se vertió gradualmente una solución acuosa de nitrato de hierro (realizada mediante la disolución de 1.000g de nitrato de hierro en 500L de agua) en 1.000g de un óxido poroso hecho de sílice-alúmina (proporción de composición molar= 40/1) mientras se removía. Se secó la materia en polvo obtenida a 120 °C y fue calentada a 450°C durante 2 horas, obteniendo así un polvo. A continuación, se confirmó que este polvo era un catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al (véase FIG. 3).

[Ejemplo 3]

<Producción de catalizador basado en óxido de Ce-W-Zr>

[0048] Se preparó una solución de mezcla acuosa de 100g de sal de Zr (sulfato de zirconio) y 50g de sal de Ce (nitrato de cerio) disueltos en 1L de agua, seguido de la adición de una solución alcalina (agua amoniacal) para la neutralización, y filtración.

Se impregnaron 15g de tungsteno de amonio en la solución, que se calentó después a 400°C o una temperatura superior, y se pulverizó para obtener un polvo. A continuación, se confirmó que este polvo era un catalizador basado en óxido de Ce-W-Zr (véase FIG. 4).

5 [Ejemplo 4]

<Producción de catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si>

[0049] Se vertió gradualmente una solución acuosa de compuesto orgánico de platino (se utilizó una solución de hidróxido de bis-etanol de amonio y platino en este Ejemplo) a una concentración del 5% en 1.000g de un óxido complejo hecho de sílice-alúmina, mientras se removía. La materia en polvo obtenida se secó a 120 °C y se calentó a 450°C durante 2 horas, obteniendo así un polvo. A continuación, se confirmó que ese polvo era un catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si (véase FIG. 5).

(Ejemplo 5)

<Prueba de reacción de descomposición térmica de la urea>

15 **[0050]** Es conocido que la descomposición térmica (hidrólisis) de la urea (agente reductor/desnitrificador) en una atmósfera de un catalizador basado en V_2O_5 - TiO_2 convencional genera subproductos además del amoníaco. De este modo, se examinó si los subproductos se generan en caso de adopción de un catalizador de reducción ayudado por amoníaco en la descomposición térmica de la urea.

20 **[0051]** Se impregnaron los 0,1g del polvo de catalizador basado en Ce-Ti- SO_4 -Zr obtenido en el Ejemplo 1 con 0,2ml de solución de urea acuosa (2,5% en peso) seguido del secado para preparar una sustancia que se sometió después a TPD (desorción a temperatura programada)- espectrometría de masas para analizar los componentes del gas generado por la descomposición térmica al aumentar la temperatura. La condición de aumento de temperatura se estableció a +10°C/min. El análisis de TPD-masa se llevó a cabo en condiciones atmosféricas en el intervalo de 100°C a 300°C.

25 **[0052]** El resultado se muestra en la FIG. 6. Como se muestra en la FIG. 6, el catalizador basado en V_2O_5 - TiO_2 convencional produjo amoníaco (triángulo en blanco) y un subproducto (triángulo negro) generado por la descomposición térmica de la urea en condiciones de temperaturas de reacción de 150°C a 250°C. Sin embargo, el catalizador basado en Ce-Ti- SO_4 -Zr demostró generar sólo amoníaco (círculo en blanco) sin generar el subproducto (círculo negro) en ninguna de las condiciones de temperatura de reacción. Esto clarificó que el catalizador de reducción ayudado por amoníaco resulta útil para la mejora del rendimiento de la actividad catalítica.

35 [Ejemplo 6]

<Prueba de reacción de desnitrificación 1>

[0053] Se llevó a cabo una prueba de reacción de desnitrificación en las siguientes condiciones para el catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr obtenido en el Ejemplo 1. El catalizador estaba soportado en un portador de estructura en panel con un diámetro de 25mm ϕ y una longitud de 50mm, y se introdujo un gas de reacción, compuesto de 10% de O₂, 150ppm cada uno de NO y NO₂, 5% de H₂O, y nitrógeno el resto, a una velocidad espacial (SV) de 50.000/h. Esto se llevo a cabo a una temperatura de entrada al catalizador en el intervalo de 150 °C a 400 °C. Se realizó un experimento similar utilizando un catalizador basado en V₂O₅-TiO₂ como control. Los resultados se muestran en la FIG. 7. Como se muestra en la FIG.7, el catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr (círculo en blanco) demostró ser capaz de eliminar los óxidos de nitrógeno, mejor que el catalizador basado en V₂O₅-TiO₂ (círculo negro).

[Ejemplo 7]

<Prueba de reacción de desnitrificación 2>

[0054] Para examinar la eficacia de eliminación de óxidos de nitrógeno con respecto a una temperatura de entrada de un catalizador SCR (catalizador de reducción catalítica selectiva), el catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr en un tamaño de catalizador SCR de 190mm x 178mm (ϕ 7,5" x 7") (5L) se montó en un silenciador de tubo de escape de un motor 5L-NA, y un catalizador de oxidación basado en Pt (catalizador de Pt-alúmina: producido por TOKYO ROKI Co., Ltd.) se montó antes del catalizador SCR, para llevar a cabo una prueba de evaluación estable del aparato concreto. El resultado se muestra en la FIG. 8. Como se muestra en la FIG. 8, el catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr demostró ser capaz de eliminar el 80% o más de los óxidos de nitrógeno a la temperatura de la entrada del catalizador SCR de aproximadamente 220 °C o superior.

[Ejemplo 8]

<Prueba de adsorción de amoníaco>

[0055] Se midió el espectro de desorción de amoníaco con el aumento de temperatura mediante el análisis TPD- espectrometría de masas adoptando el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al obtenido en el Ejemplo 2 o el catalizador comparativo (catalizador basado en V₂O₅-TiO₂). El índice de aumento de temperatura se estableció en +10°C/min. El análisis TPD-espectrometría de masas se llevó a cabo en una atmósfera de helio a una temperatura del intervalo de 100°C a 500°C. El resultado se muestra en la FIG. 9. Como se muestra en la FIG. 9, el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al (círculo en blanco) demostró ser capaz de retener más amoníaco que el catalizador comparativo (círculo negro) en un intervalo que va desde una temperatura baja a una

temperatura alta. De este modo, se considera que el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al contribuye a mejorar el rendimiento de la actividad catalítica.

[Ejemplo 9]

<Prueba de reacción de desnitrificación 3>

- 5 **[0056]** Se llevó a cabo una prueba de reacción de desnitrificación del mismo modo descrito en el Ejemplo 6 para el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al obtenido en el Ejemplo 2. Se evaluó el catalizador con respecto a temperaturas de entrada del catalizador en el intervalo de 150°C a 400°C. El resultado se muestra en la FIG. 10. Como se muestra en la FIG. 10, el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al (círculo)
- 10 demostró ser capaz de eliminar más óxidos de nitrógeno que el catalizador basado en V_2O_5 -TiO₂ (círculo negro).

[Ejemplo 10]

<Prueba de reacción de desnitrificación 4>

- 15 **[0057]** Se llevó a cabo una prueba de evaluación estable del aparato concreto de la misma manera descrita en el Ejemplo 7, excepto por la adopción del catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al en un tamaño de catalizador SCR de Φ 190mm x 178mm (Φ 7,5" x 7") (5L). El resultado se muestra en la FIG. 11. Como se muestra en la FIG. 11, el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al demostró ser capaz de eliminar el 70% o más de los óxidos de nitrógeno a la temperatura de entrada del catalizador SCR de
- 20 aproximadamente 190°C o superior.

[Ejemplo 11]

<Prueba de reacción de desnitrificación 5>

- 25 **[0058]** Se llevó a cabo una prueba de reacción de desnitrificación del modo descrito en el Ejemplo 6 para el catalizador basado en óxido de Ce-W-Zr obtenido en el Ejemplo 3. Se evaluó el catalizador con respecto a las temperaturas de entrada del catalizador en el intervalo de 150°C a 400°C. El resultado se muestra en la FIG. 12. Como se muestra en la FIG. 12, el catalizador basado en óxido de Ce-W-Zr (círculo en blanco) demostró ser capaz de eliminar los óxidos de nitrógeno de forma similar al catalizador basado en V_2O_5 -TiO₂ (círculo negro).

30 [Ejemplo 12]

<Prueba de reacción de desnitrificación 6>

- 35 **[0059]** Se llevó a cabo una prueba de evaluación estable del aparato concreto del mismo modo descrito en el Ejemplo 7, excepto por la adopción de un catalizador mixto de catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al (con una proporción de transporte de material (catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr /catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al) de 1/2) en un tamaño de catalizador SCR de

φ 190mm x 178mm (φ 7,5" x 7") (5L). El resultado se muestra en la FIG. 13. Como se muestra en la FIG. 13, el catalizador mixto (triángulo) demostró ser capaz de eliminar los óxidos de nitrógeno de forma más eficaz que los casos en los que se usó solamente el catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr (rombo negro) o el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al (cuadrado negro), a temperaturas del catalizador SCR de 250 °C o superiores. Por lo tanto, se considera que el ataque de gas de escape a altas temperaturas contra el material de sílice-alúmina puede ser restringido y puede mejorarse la resistencia al calor haciendo catalizadores basados en Ce-Ti-SO₄-Zr soportados en el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al.

10 [Ejemplo 13]

<Prueba 1 para la reacción de descomposición oxidativa de amoníaco>

[0060] Se realizó una prueba para la reacción de descomposición oxidativa de amoníaco en las siguientes condiciones, para el catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si obtenido en el Ejemplo 4. El catalizador estaba soportado en un portador de estructura en panal que tenía un diámetro de 25mm φ y una longitud de 25mm, y se introdujo un gas de reacción, que estaba compuesto de 500 ppm de NH₃, 10% de O₂, 5% de H₂O, y nitrógeno el resto, en una condición de velocidad espacial (SV) de 100.000. Se evaluó el catalizador con respecto a las temperaturas de entrada del catalizador en un intervalo de 200°C a 450°C. Como ejemplo comparativo, se usó un catalizador basado en Pt-alúmina (catalizador de alúmina portador de platino). Los resultados se muestran en la FIG. 14. Como se muestra en la FIG. 14, el catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si (círculo negro) demostró ser capaz de eliminar más amoníaco que el catalizador basado en Pt-alúmina (círculo en blanco).

[0061] Además, se examinó la concentración de generación de óxido de nitrógeno, y el catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si (círculo negro) demostró ser capaz de limitar la generación de óxidos de nitrógeno más que el catalizador basado en Pt-alúmina (círculo) como se muestra en la FIG. 15.

[Ejemplo 14]

<Prueba 2 de adsorción de amoníaco>

[0062] Se midió el espectro de desorción de amoníaco con el aumento de temperatura mediante análisis TPD-espectrometría de masas adoptando el catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si en el Ejemplo 4 o el catalizador comparativo (catalizador basado en Pt-alúmina). El índice de aumento de temperatura se estableció en +10°C/min. El análisis TPD-espectrometría de masas se llevó a cabo en una atmósfera de helio en un intervalo de temperatura de 100°C a 400°C. El resultado se muestra en la FIG. 16. Como se muestra en la FIG. 16, el catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si (círculo

negro) demostró ser capaz de retener más amoníaco que el catalizador comparativo (marca x) en un margen de una temperatura baja a una temperatura alta. Así, se considera que el catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si contribuye a mejorar el rendimiento de la actividad catalítica.

5 [Ejemplo 15]

<Prueba 2 para la reacción de descomposición oxidativa de amoníaco>

[0063] Se mezclaron 10g de solución coloidal de alúmina y una cantidad adecuada de agua con 90g del catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si obtenido en el Ejemplo 4. Se aplicó la mezcla en un sustrato portador en estructura de panel, que está hecho de cordierita (400 celdas/pulgada²), obteniendo así un cuerpo estructural en panel. A continuación, se mezclaron 10g de solución coloidal de alúmina y una cantidad adecuada de agua con 90g de catalizador mixto del catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr obtenido en el Ejemplo 1 y el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al obtenido en el Ejemplo 2 (la proporción de peso del catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al era 1:1). La mezcla se aplicó en el cuerpo estructural en panel, obteniendo así un catalizador portador de estructura en panel.

[0064] El catalizador portador de estructura en panel (catalizador Fresh de fuga C; capa de base: catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si, recubrimiento: catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y catalizador basado en óxido Fe-Si-Al), el cuerpo estructural en panel (catalizador Fresh de fuga B; catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si), o un catalizador comparativo (catalizador Fresh de fuga A; proporcionado portando un catalizador basado en Pt-alúmina en un sustrato portador de estructura en panel) se envasaron cada uno en un tubo de reacción hecho de acero inoxidable con un diámetro de 25mmΦ y una longitud de 12,5mm, y se introdujo un gas de reacción, que estaba compuesto por 50 ppm de NH₃, 10% de O₂, 5% de H₂O, y nitrógeno el resto, en una condición de velocidad espacial (SV) de 200.000/h. Las temperaturas de entrada del catalizador se estimaron dentro del intervalo de 150°C a 450°C. Téngase en cuenta que el índice de aumento de temperatura se fijó en 5°C/min. Los resultados se muestran en la FIG. 17. Como se muestra en la FIG. 17, se demostró que a pesar de que el catalizador Fresh de fuga A (círculo en blanco) sólo es capaz de eliminar el amoníaco de forma eficaz a temperaturas de 250°C a 450°C, el catalizador Fresh de fuga B (círculo negro) y el catalizador Fresh de fuga C (triángulo) son capaces además de eliminar amoníaco de forma eficaz a temperaturas incluso más bajas (de 150°C a 250°C).

[0065] A continuación, se examinaron las concentraciones de generación de N₂O y otros óxidos de nitrógeno del mismo modo descrito arriba. Los resultados se muestran en la FIG. 18 y la FIG. 19. Como se muestra en la FIG. 18 y la FIG 19, el catalizador

Fresh de fuga B (círculo negro) y el catalizador Fresh de fuga C (triángulo) demostraron ser capaces de restringir en mayor medida la generación de N_2O y otros óxidos de nitrógeno (NO_x) en comparación con el catalizador Fresh de fuga A (círculo en blanco).

- 5 **[0066]** A partir de lo anterior, se concluye que el catalizador Fresh de fuga B y el catalizador Fresh de fuga C son catalizadores que no sólo son capaces de eliminar el amoníaco de forma eficaz, sino que también son útiles para restringir la generación de óxidos de nitrógeno como N_2O , en un margen de una temperatura baja a una temperatura alta (desde $150^\circ C$ hasta $450^\circ C$).

10 **[Ejemplo 16]**

<Rendimiento de la eliminación de gas de escape del Catalizador TI montado en un motor de 13L de cilindrada>

- [0067]** Se mezclaron 10g de solución coloidal de alúmina y una cantidad adecuada de agua con 90g de catalizador basado en Pt (catalizador de Pt-alúmina). Se aplicó la
 15 mezcla sobre el sustrato portador de estructura en panel (hecho de cordierita; 62 celdas/cm² (400 celdas/pulgada²), obteniendo así un cuerpo estructural en panel. Del mismo modo, se mezclaron 10 g de solución coloidal de alúmina y una cantidad adecuada de agua con 90g de una mezcla (proporción de mezcla 1/1) del catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al, aplicado sobre
 20 un sustrato portador de estructura en panel (hecho de cordierita; 62 celdas/cm² (400 celdas/pulgada²), obteniendo así otro cuerpo estructural en panel.

- [0068]** Se cargó un silenciador de purificación de gas de escape (producido por TOKYO ROKI Co., Ltd.) de un motor que tenía una cilindrada de 13L con: un cuerpo estructural en panel (volumen de catalizador de 8,5L, contenido de catalizador de
 25 3,5g/L) que soportaba un catalizador basado en Pt, en la parte de tratamiento/oxidación del compuesto de nitrógeno 10; el cuerpo estructural en panel (volumen de catalizador de 8,5L, contenido de catalizador de 600g/L) que soportaba el catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y el catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al, en la primera parte de reacción 30; y el catalizador Fresh de fuga C (volumen de catalizador
 30 de 5,7L, contenido de catalizador de 500g/L), en la segunda parte de reacción 40, y se llevó a cabo una prueba de reacción de desnitrificación mediante adición de urea en condiciones de modo simple D-13 (modo de funcionamiento estable). Se añadió la urea de forma que la proporción molar entre amoníaco y óxidos de nitrógeno fuera 1:1 en la primera parte de reacción 30. El resultado se muestra en la FIG. 20. Como se
 35 muestra en la FIG. 20, se confirmó que se eliminaban de forma eficaz los óxidos de nitrógeno en cualquier modo (desde el modo 7 al modo 17).

[0069] Además, se examinó la relación entre los óxidos de nitrógeno y la concentración de amoníaco sin reaccionar en el modo JE05 (modo de funcionamiento transitorio; modo de funcionamiento representativo) utilizando el silenciador de purificación de gas de escape arriba descrito (rombo negro). Se añadió la urea de forma que la proporción molar entre amoníaco y óxidos de nitrógeno llegara a ser de 0,75 a 0,8 en la primera parte de reacción 30. El resultado se muestra en la FIG. 21. Como se muestra en la FIG. 21, se confirmó que el silenciador de purificación de gases de escape (rombo negro) de la presente invención es capaz de restringir de forma efectiva la cantidad de amoníaco generado que no reacciona mediante el aumento de la proporción de eliminación de óxidos de nitrógeno.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

[0070] Según la presente invención, se puede proporcionar un sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno y un método de eliminación de óxido de nitrógeno, adoptando cada uno un catalizador que se encuentra libre de metales que hayan sido considerados nocivos y son capaces de lograr la eliminación de óxidos de nitrógeno de forma eficaz, y otro catalizador que es capaz de restringir la generación de óxidos de nitrógeno y capaz de descomponer por oxidación el amoníaco sin reaccionar en nitrógeno y agua de forma eficaz.

20

25

30

35

Reivindicaciones

1. Un sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno, que comprende una primera parte de reacción con un primer catalizador para desnitrificar los óxidos de nitrógeno mediante la reacción de dicho óxido de nitrógeno con amoníaco y una segunda parte de reacción con un segundo catalizador para descomponer por oxidación el amoníaco que sale de la primera parte de reacción, **caracterizado porque** el primer catalizador contiene, como componentes activos, al menos: un óxido complejo que consta de dos o más óxidos elegidos entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno; y un metal de tierras raras o un metal de transición, excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr y V; y el segundo catalizador contiene, como componentes activos, al menos: un metal noble y un óxido complejo de tipo sílice-alúmina, en el que el segundo catalizador comprende al menos un catalizador portador de estructura en panel que comprende una capa de base y un recubrimiento, comprendiendo la capa de base catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si y comprendiendo el recubrimiento catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al.
2. El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador contiene además azufre o fósforo.
3. El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno de la reivindicación 2, en el que el primer catalizador contiene, como componentes activos, al menos: un óxido complejo de tipo titania-zirconia; un metal de tierras raras o un metal de transición excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr y V; y azufre o fósforo.
4. El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno de la reivindicación 2, en el que el primer catalizador contiene, como componentes activos, al menos: un óxido complejo de tipo óxido de tungsteno-zirconia; un metal de tierras raras o un metal de transición excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr y V; y azufre o fósforo.
5. El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador contiene, como componentes activos, al menos: un óxido complejo de tipo sílice-alúmina y un metal de tierras raras.

6. El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno de la reivindicación 1, en el que el primer catalizador consta de un óxido complejo de tipo sílice-alúmina y un metal de transición excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr y V.
- 5 7. El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, en el que un compuesto que contiene, como componentes activos, al menos: un óxido elegido entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno; y un metal de tierras raras o un metal de transición, excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V, es soportado por el primer catalizador.
- 10 8. El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 7, en el que un compuesto que contiene, como componentes activos, al menos: un óxido elegido entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno; y un metal de tierras raras o un metal de transición, excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V, es soportado por el segundo catalizador.
- 15 9. El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 8, en el que el primer catalizador es soportado por un sustrato portador.
- 20 10. El sistema de catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 9, que además comprende, en un lado de entrada de la primera parte de reacción, una tercera parte de reacción para oxidar un compuesto de nitrógeno mediante la reacción del compuesto de nitrógeno con oxígeno.
- 25 11. Un método de eliminación de óxido de nitrógeno que comprende desnitrificar óxidos de nitrógeno de forma reductora mediante el contacto de los óxidos de nitrógeno con un primer catalizador en presencia de amoníaco, conteniendo el primer catalizador, como componentes activos, al menos: un óxido complejo que comprende dos o más óxidos elegidos entre sílice, alúmina, titania, zirconia, y óxido de tungsteno; y un metal de tierras raras o metal de transición, excepto Cu, Co, Ni, Mn, Cr, y V, y
- 30 descomponer el amoníaco sin reaccionar por oxidación mediante el contacto del amoníaco no tratado con un segundo catalizador, conteniendo el segundo catalizador, como componentes activos, al menos, un metal noble y un óxido complejo de tipo sílice-alúmina
- 35 en el que el segundo catalizador comprende al menos un catalizador portador de estructura en panal que comprende una capa de base y un recubrimiento,

comprendiendo la capa de base catalizador basado en óxido de Pt-Al-Si y comprendiendo el recubrimiento catalizador basado en Ce-Ti-SO₄-Zr y catalizador basado en óxido de Fe-Si-Al.

5

10

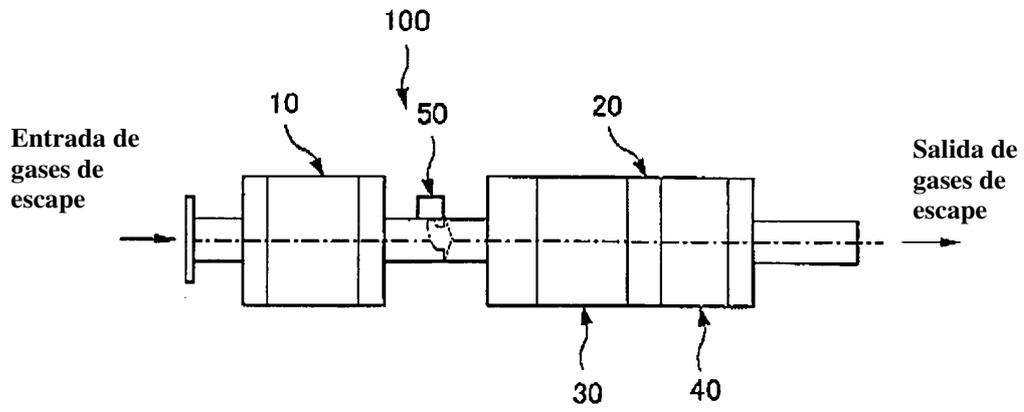


Fig.1

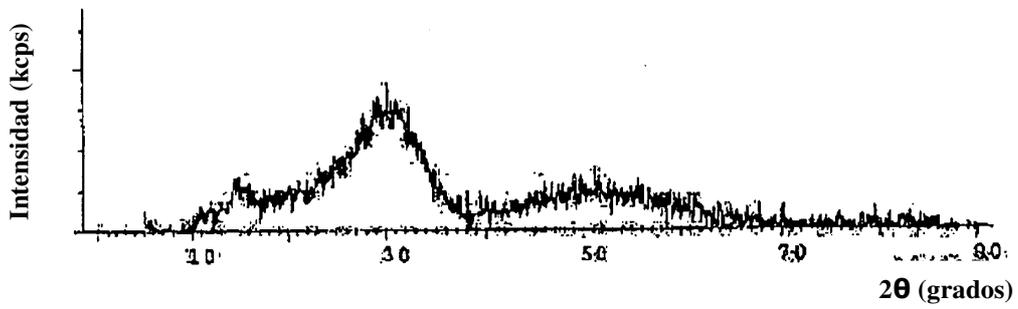


Fig.2

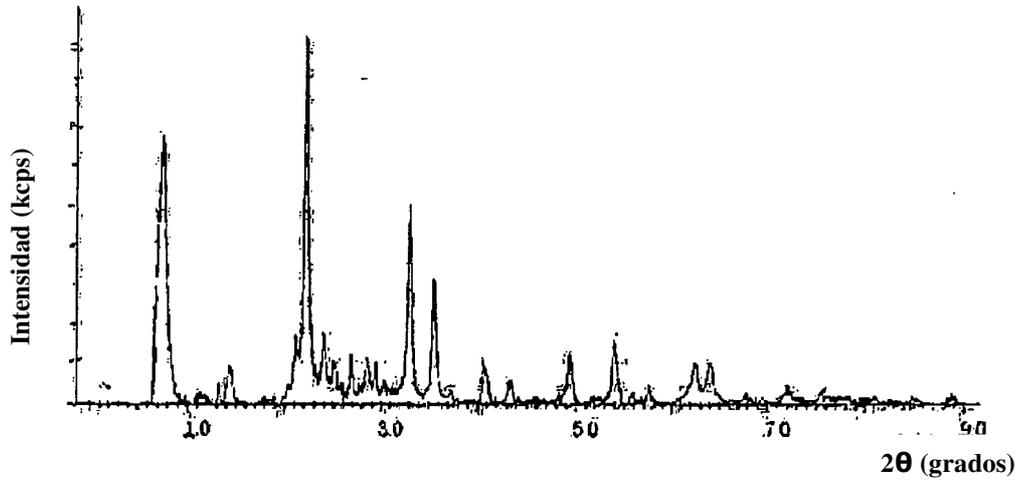


Fig.3

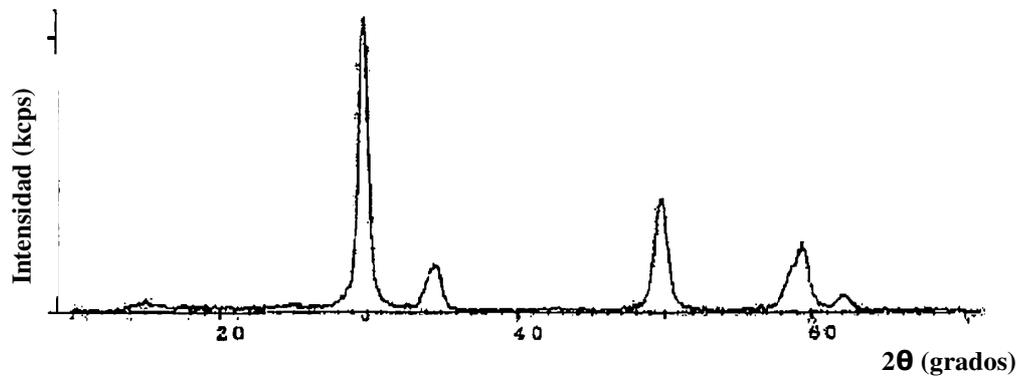


Fig.4

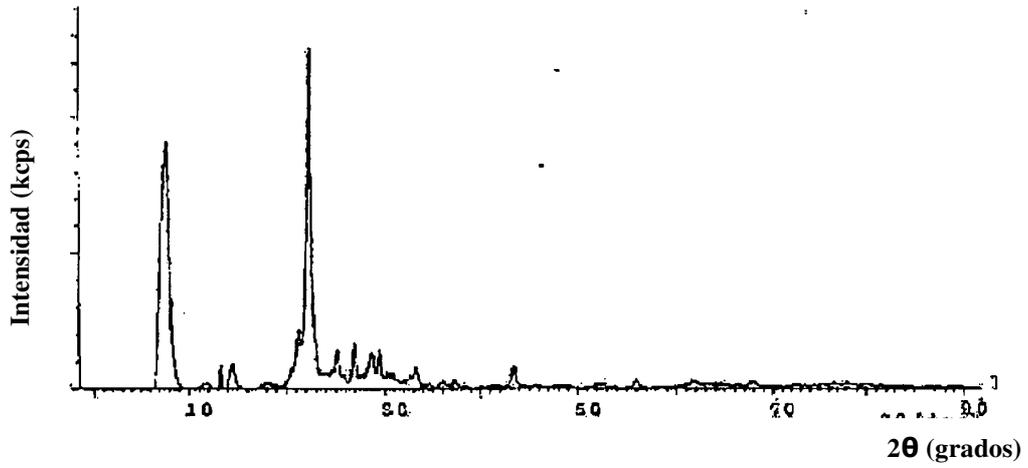


Fig.5

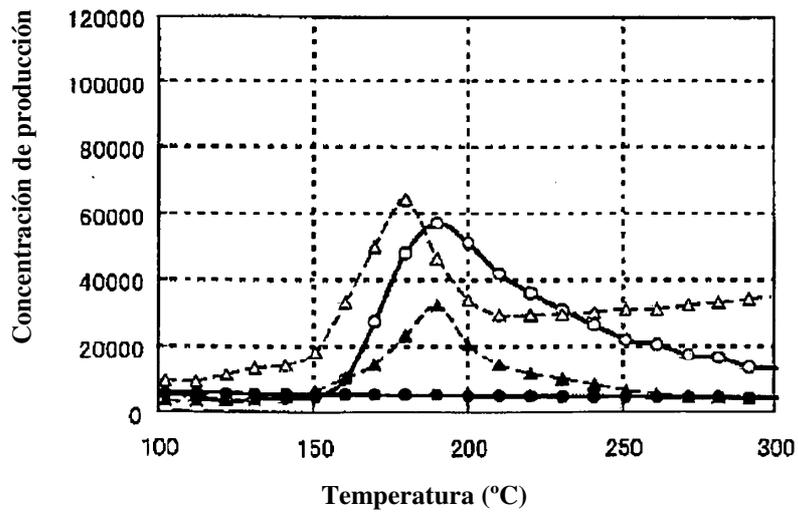


Fig.6

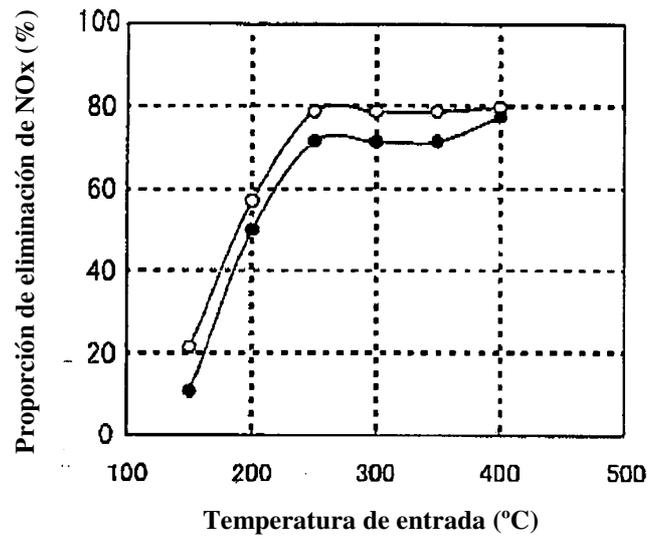


Fig.7

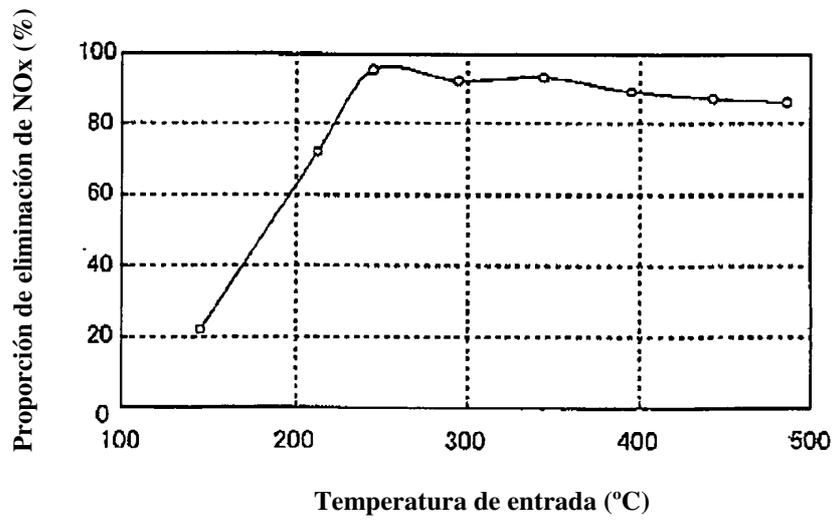


Fig.8

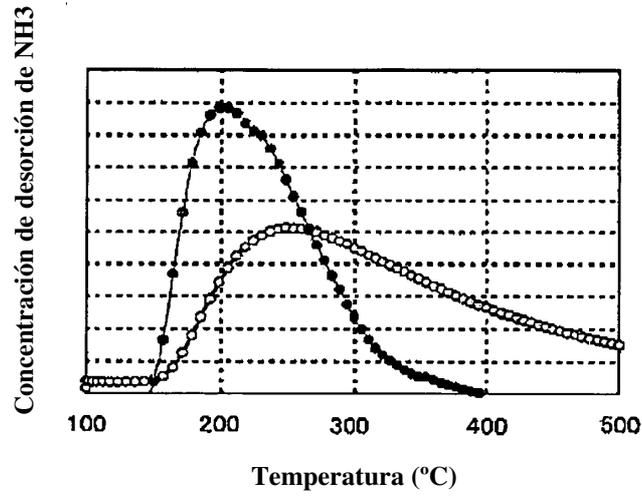


Fig.9

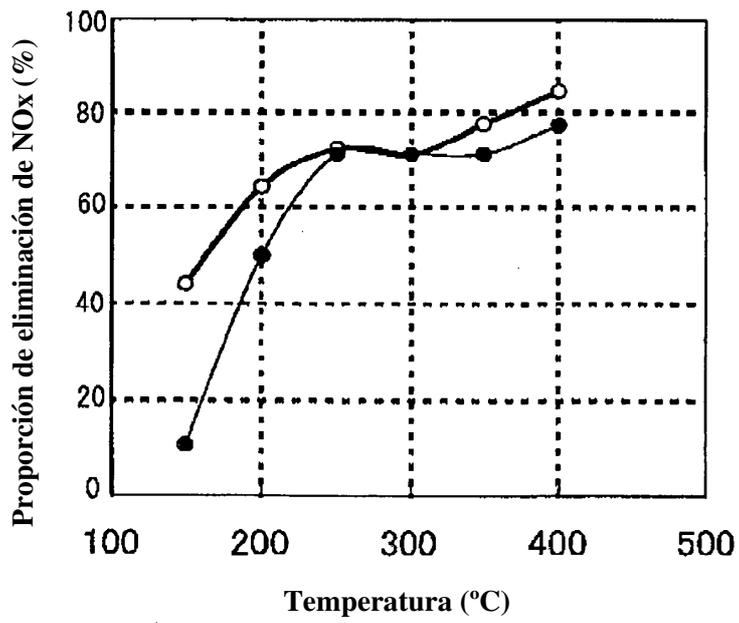


Fig.10

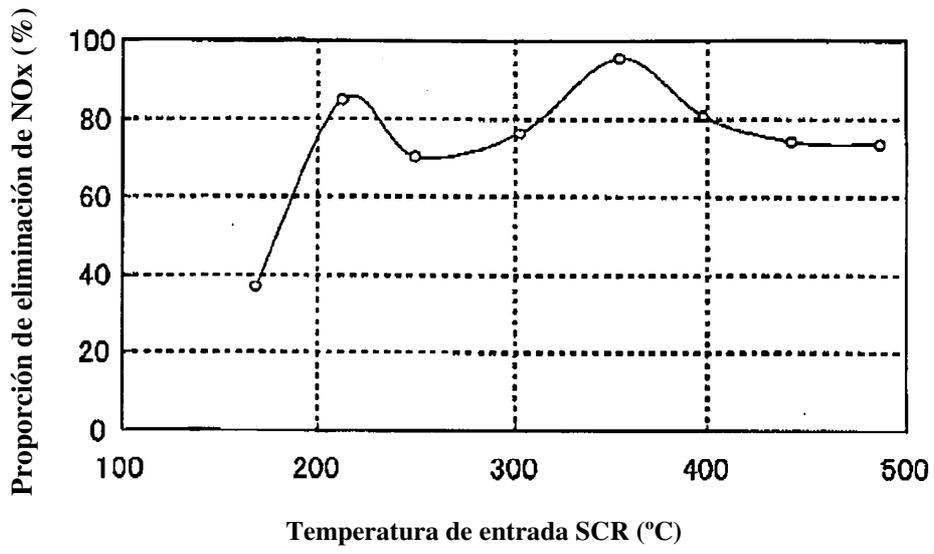


Fig.11

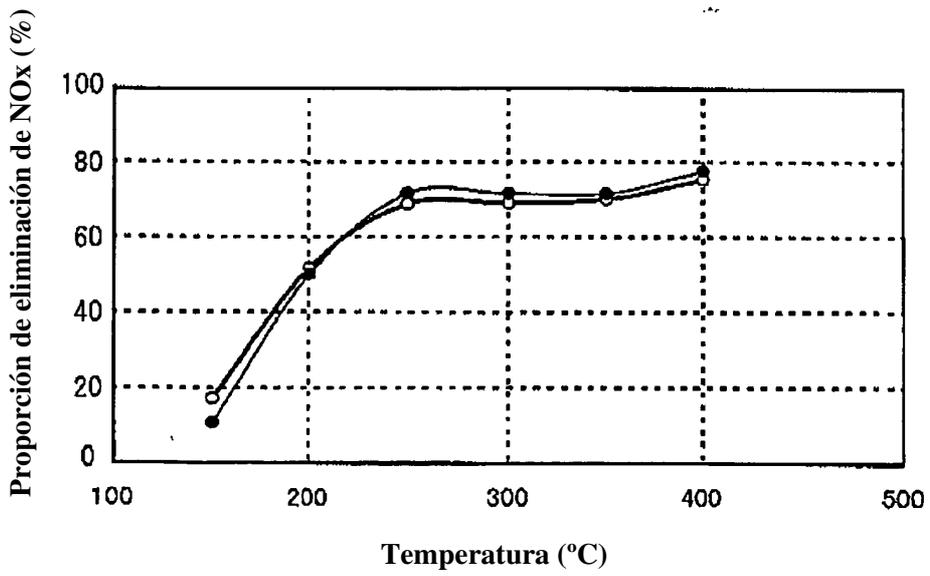


Fig.12

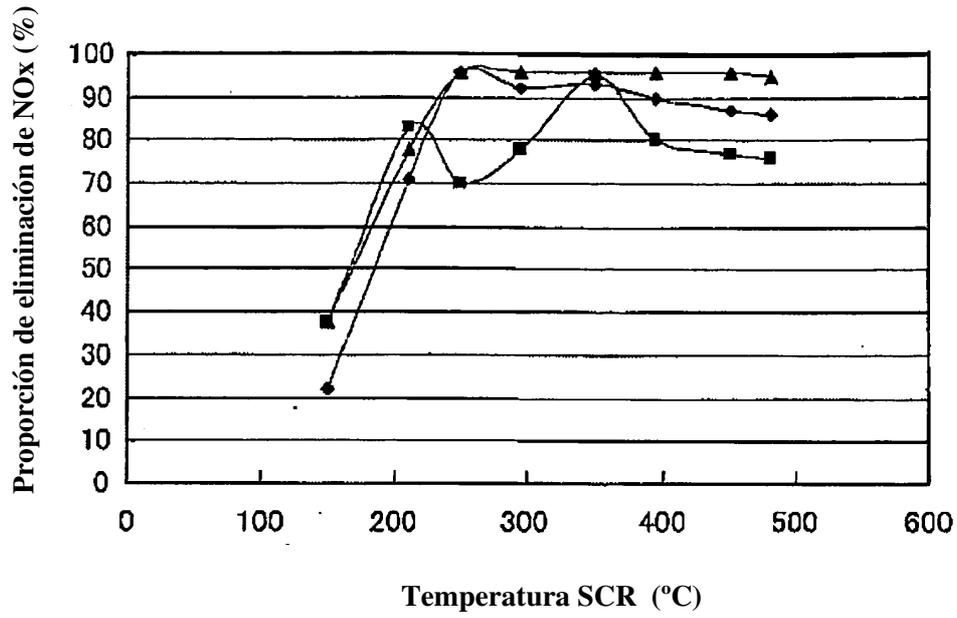


Fig.13

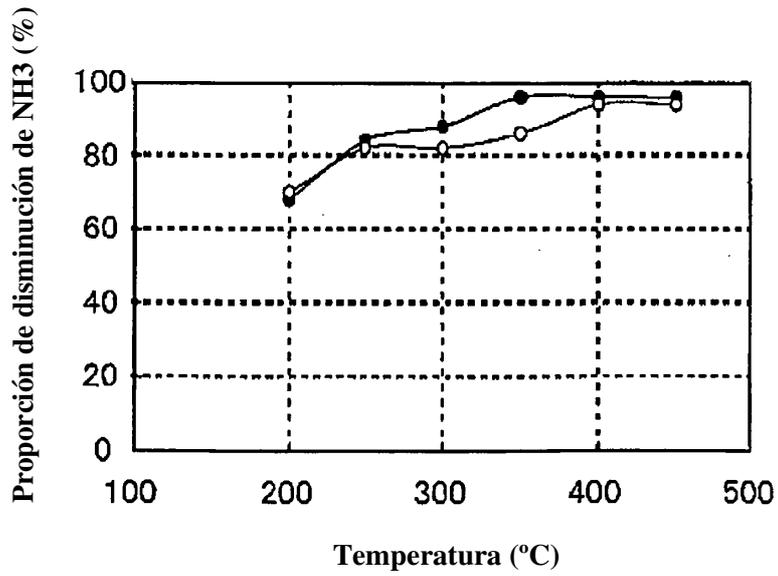


Fig.14

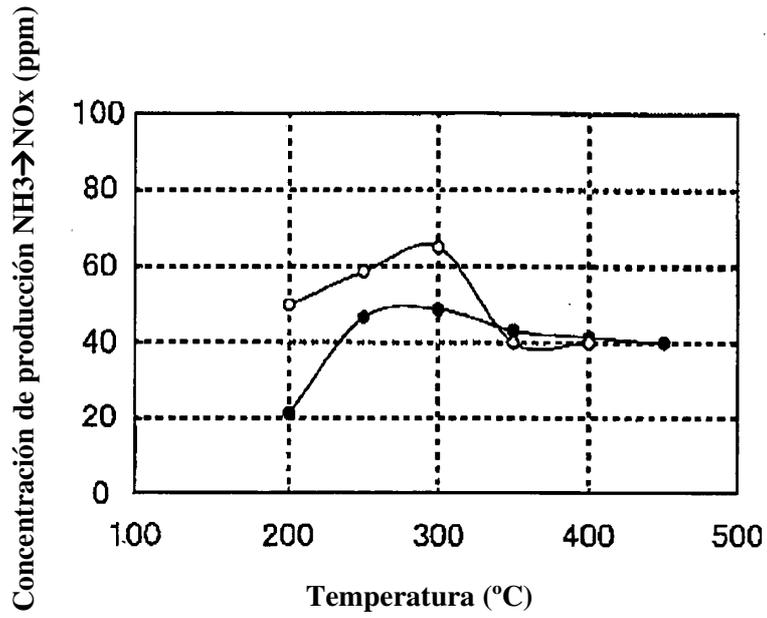


Fig.15

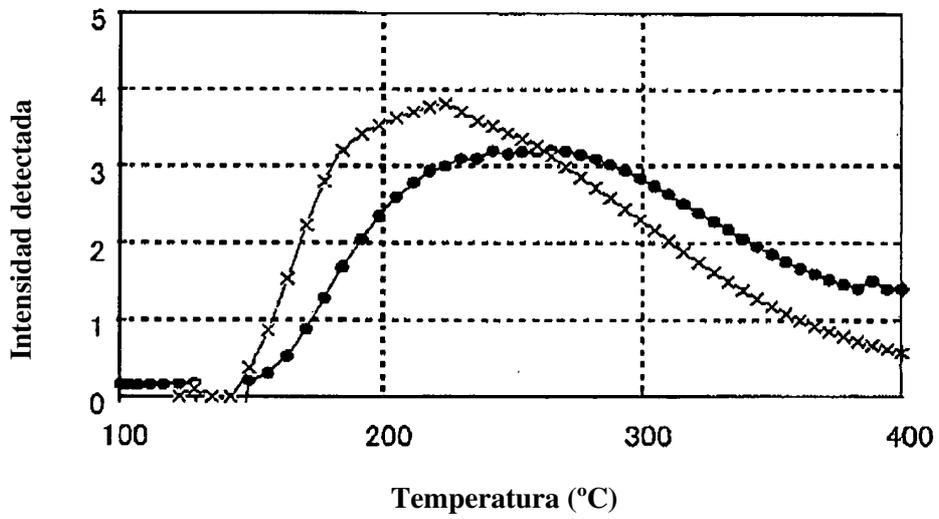


Fig.16

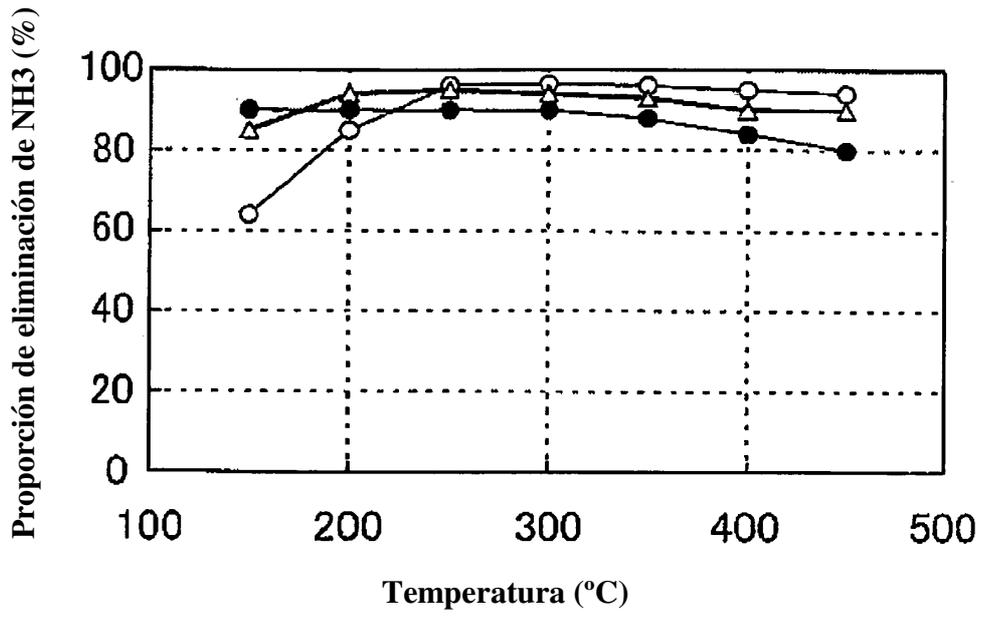


Fig.17

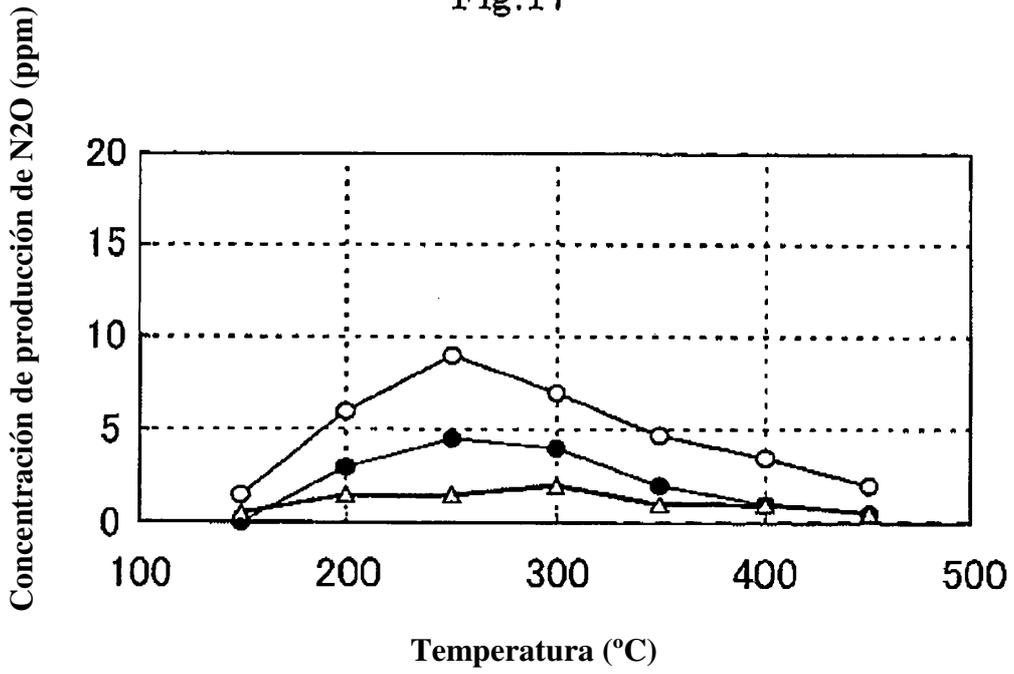


Fig.18

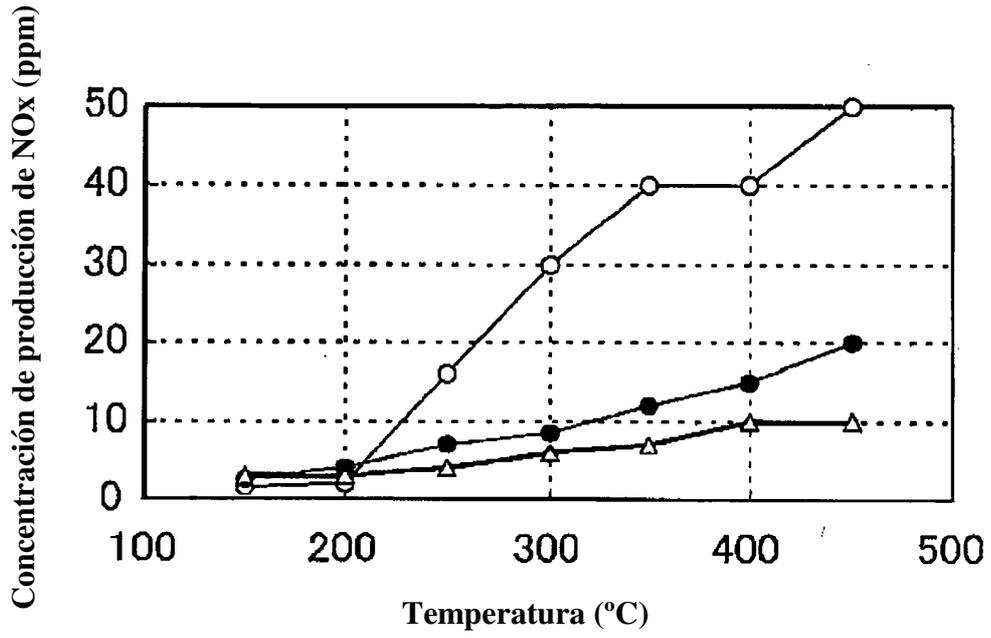


Fig.19

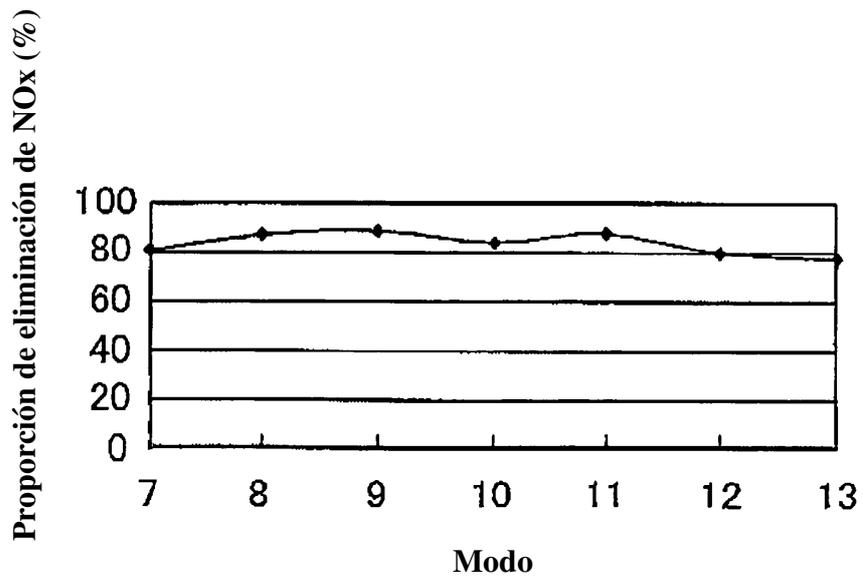


Fig.20

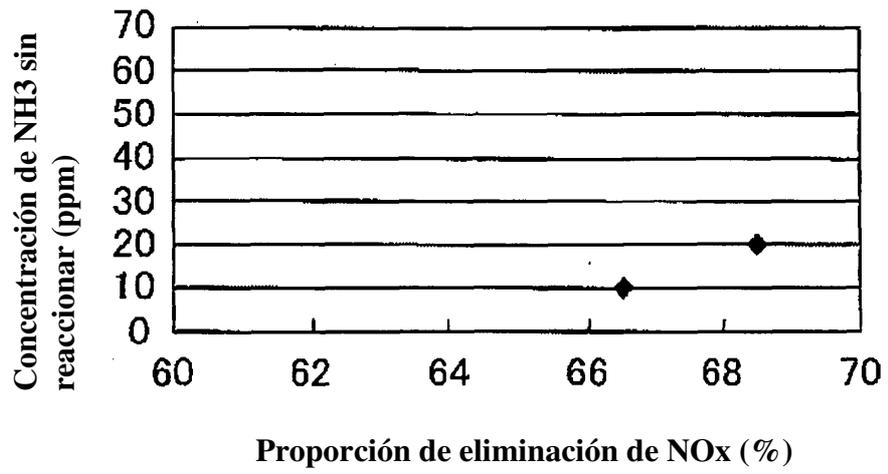


Fig.21