

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 441**

51 Int. Cl.:

B01J 29/76 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/08 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2006 E 06833459 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 1967264**

54 Título: **Catalizador de desnitrificación, opcionalmente aplicado como revestimiento sobre un soporte con estructura de panel, y método de desnitrificación de gases de escape que lo utiliza**

30 Prioridad:

26.12.2005 JP 2005371610

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

21.02.2013

73 Titular/es:

**N.E. CHEMCAT CORPORATION (100.0%)
4-1, HAMAMATSU-CHO 2-CHOME MINATO-KU
TOKYO 105-6124, JP**

72 Inventor/es:

**ANDO, RYUJI;
KANNO, YASUHARU y
NAGATA, MAKOTO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 396 441 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizador de desnitrificación, opcionalmente aplicado como revestimiento sobre un soporte con estructura de panal, y método de desnitrificación de gases de escape que lo utiliza.

5

Antecedentes de la invención.**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un catalizador de desnitrificación, un catalizador de desnitrificación de tipo estructura de panal, y un método de desnitrificación con dicho catalizador, con más detalle, se refiere a un catalizador de desnitrificación y a un catalizador de desnitrificación de tipo estructura de panal para retirar eficazmente los óxidos de nitrógeno mediante la reducción de los gases de combustión emitidos desde calderas y motores de combustión interna tales como un motor de gasolina y un motor diesel, y a un método de desnitrificación con dicho catalizador.

15

Descripción de la técnica anterior

Las calderas y los motores de combustión interna emiten diversas sustancias peligrosas derivadas de combustibles y aire de combustión dependiendo de sus estructuras y tipos. Estas sustancias peligrosas incluyen materiales tales como compuestos hidrocarbonados (HC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) y hollín, y sustancias similares, que están reguladas por la Ley de Control de la Polución del Aire. Como un método para su purificación, se ha usado prácticamente un procedimiento catalítico en el que los gases de combustión se ponen en contacto con un catalizador y son purificados.

25

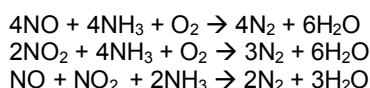
En los aparatos de combustión tales como calderas se suministra una cantidad óptima de aire de combustión a los mismos dependiendo del tipo de combustible y régimen de alimentación de los combustibles para controlar la temperatura de combustión de manera que se elimine la generación de sustancias peligrosas. Sin embargo, el aire y los combustibles no siempre se pueden controlar de manera ideal en todos los aparatos de combustión, y así, en ocasiones se generan una gran cantidad de sustancias peligrosas tales como óxidos de nitrógeno debido a la combustión incompleta. Aunque ocurre lo mismo en el caso de los motores de combustión interna, particularmente en el caso de un motor diesel, puesto que la estructura del motor está diseñada para funcionar mediante una mezcla pobre, los óxidos de nitrógeno son fácilmente emitidos.

30

Con el fin de purificar los óxidos de nitrógeno emitidos de este modo, se estudian ampliamente procedimientos de reducción catalítica, en los que los gases de combustión se mezclan con amoníaco o compuestos hidrocarbonados, etc. como un agente reductor y se introducen en un aparato de purificación relleno con un catalizador para reducir los óxidos de nitrógeno a N₂ según las siguientes fórmulas de las reacción principales.

35

40



45

Sin embargo, todos los óxidos de nitrógeno no se reducen a N₂, sino que parte de los óxidos de nitrógeno son emitidos en forma de N₂O. Este N₂O es un gas de efecto invernadero, y debe ser disminuido sí como el dióxido de carbono.

50

La temperatura de los gases de combustión emitidos desde las calderas se ajusta mediante intercambio de calor, si es necesario, antes de introducirlos en el aparato de purificación relleno con un catalizador, y luego se mezclan con un agente reductor y se tratan catalíticamente en el aparato de purificación. En este caso, a menudo se utiliza para rellenar el aparato de purificación un catalizador de tipo estructura moldeado para formar una composición catalizadora en forma de nódulos. Como técnica para utilizar los procedimientos de reducción catalítica, se ha usado un catalizador en el que Cu, Mo, Co y Mn, etc., como un metal activo, están sostenidos sobre alúmina, sílice-alúmina, zirconia, carbón activado, como un catalizador.

55

Además, usando un catalizador que tiene zeolita que contiene hierro y cerio, se ha propuesto un procedimiento de purificación de gases de combustión en el que se añaden gases de combustión con amoníaco como un agente reductor y se ponen en contacto con el catalizador para reducir los óxidos de nitrógeno (véase el documento de patente 1). Este procedimiento ha permitido la reducción estable de los óxidos de nitrógeno.

60

Por otra parte, con respecto a los automóviles, se conoce un método para purificar sustancias peligrosas en los gases de combustión de una vez o en etapas, colocando un catalizador adecuado para la sustancia peligrosa que se va a eliminar en el conducto de los gases de combustión. Para este propósito, se ha usado un catalizador de tipo estructura de panal formado por una estructura de panal recubierta con una composición catalizadora. La estructura de panal es una estructura hecha de materiales resistentes al calor tales como metales, acero inoxidable, etc. o

65

materiales cerámicos, etc., y muchos conductos de gases paralelos estrechos que se prolongan en el cuerpo de la estructura, y una composición catalizadora que recubre una parte que forma estos conductos de gases. Entre estas estructuras de panel, una que tiene ambos extremos del conducto de gases abiertos se denomina de tipo flujo transversal, mientras que una que tiene un extremo del conducto de gases cerrado se denomina de tipo flujo de pared. La superficie de la pared en el conducto de gases del tipo flujo de pared desempeña la función de un filtro que filtra composiciones en partículas tales como hollín de los gases de combustión.

A propósito, en el caso de motores de combustión interna montados en automóviles, el estado de los gases de combustión emitidos se ve afectado en gran medida por las condiciones de operación de dichos motores. Específicamente, el cambio en las condiciones de funcionamiento de los automóviles hace que la temperatura y composición de los gases de combustión sen inestables, lo que ha perjudicado no sólo a la función de desnitrificación de un catalizador, sino también a toda la tecnología de catalizadores para retirar otras sustancias peligrosas.

Recientemente, desde que se ha predicho que se obligarían a cumplir las regulaciones de los óxidos de nitrógeno emitidos desde automóviles diesel, se requiere que los catalizadores de desnitrificación que se han usado o propuesto hasta ahora tengan un rendimiento adicionalmente mejorado para retirar los óxidos de nitrógeno. En dichos casos, ha sido deseable desarrollar un catalizador de desnitrificación y un catalizador de tipo estructura de panal que pueda mejorar la capacidad para purificar los gases de combustión emitidos y retirar de forma estable los óxidos de nitrógeno contenidos en los mismos sin aumentar la cantidad de metales activos en la composición catalizadora.

Documento de patente 1: JP-A-2005-502451 (reivindicación 35, reivindicación 41).

En los documentos US5 733 837 A1, EP 1 166 856 A2 y US 5 028 406 A1 se describen catalizadores de desnitrificación que comprende una zeolita como ingrediente principal, con galio o estaño sostenido sobre la misma además de, o bien hierro o cerio.

Sumario de la invención

Considerando los problemas convencionales anteriormente mencionados, un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de desnitrificación, un catalizador de desnitrificación de tipo estructura de panal para retirar de manera eficiente los óxidos de nitrógeno mediante reducción procedentes de los gases de combustión emitidos desde calderas y motores de combustión interna tales como un motor de gasolina y un motor diesel, y un método de desnitrificación con dicho catalizador.

Después de haber estudiado intensamente una manera de resolver estos problemas, los autores de la presente invención han encontrado que, en la reducción de los óxidos de nitrógeno en los gases de combustión con amoníaco o urea usando un catalizador de desnitrificación que tiene la zeolita, sobre la que están sostenidos los elementos hierro y cerio, como el ingrediente principal, se mejora en gran medida el rendimiento del catalizador de desnitrificación sosteniendo adicionalmente al menos uno de los elementos estaño y galio sobre la zeolita, y que se consigue un excelente efecto, especialmente en la purificación de gases de combustión emitidos desde un motor diesel, sosteniendo este catalizador de desnitrificación sobre un soporte con estructura de panal, y de de este modo, se completa la presente invención.

Es decir, el primer aspecto de la presente invención es un catalizador de desnitrificación que tiene la zeolita como el ingrediente principal, que va a ser usado para reducir los óxidos de nitrógeno en gases de combustión con una fuente de amoníaco, en el que, además de los elementos hierro y cerio, están sostenidos adicionalmente sobre la zeolita los elementos estaño y/o galio.

Además, el segundo aspecto de la presente invención proporciona el catalizador de desnitrificación, en el que, al menos parte de los elementos hierro y cerio está sostenida por intercambio iónico, en el primer aspecto de la presente invención.

Además, el tercer aspecto de la presente invención proporciona el catalizador de desnitrificación, en el que la cantidad sostenida de elemento hierro es de 0,1 a 10% en peso en forma de óxido con respecto a la zeolita, en el primer o segundo aspecto de la presente invención.

Además, el cuarto aspecto de la presente invención proporciona el catalizador de desnitrificación, en el que la cantidad sostenida del elemento cerio es de 0,05 a 5% en peso, en forma de óxido con respecto a la zeolita, en uno cualquiera de los primero a tercer aspectos de la presente invención.

Además, el quinto aspecto de la presente invención proporciona el catalizador de desnitrificación, en el que la zeolita es zeolita beta, en uno cualquiera del primer al cuarto aspecto de la presente invención.

Además, el sexto aspecto de la presente invención proporciona el catalizador de desnitrificación, en el que la cantidad sostenida de los elementos estaño y/o galio es de 0,1 a 10% en peso con respecto a la zeolita, en uno cualquiera de los primero a quinto aspectos de la presente invención.

5 Por otra parte, en el séptimo aspecto de la presente invención, el catalizador de desnitrificación al que se hace referencia en el primer a sexto aspectos de la invención, recubre la superficie de un soporte de estructura de panal.

10 Además, en el octavo aspecto de la presente invención, la cantidad de recubrimiento del catalizador de desnitrificación es de 20 a 300 g/l con respecto al soporte de estructura de panal, en el séptimo aspecto de la invención.

15 Por otra parte, el noveno aspecto de la presente invención proporciona un método de desnitrificación al que se hace referencia en uno cualquiera de los primero a octavo aspectos de la invención, en el que los gases de combustión que contienen óxidos de nitrógeno se mezclan con amoníaco o urea, como un agente reductor, y se ponen en contacto con el catalizador de desnitrificación o el catalizador de desnitrificación de tipo estructura de panal a una temperatura comprendida en el intervalo de 170 a 550°C.

20 El catalizador de desnitrificación de la presente invención muestra un alto rendimiento de purificación haciendo actuar un agente reductor tal como amoníaco sobre los gases de combustión que contienen óxidos de nitrógeno emitidos desde diversos aparatos de combustión. Además, un catalizador de tipo estructura integral obtenido recubriendo un soporte de estructura de panal con este catalizador permite tratar óxidos de nitrógeno en gases de combustión emitidos especialmente desde un motor diesel con alta eficiencia de purificación.

25 Además, el catalizador de la presente invención se puede producir a un bajo coste debido a la pequeña cantidad usada de un metal activo caro requerido, lo que conduce a una producción y suministro estables de un aparato de purificación de gases de combustión.

30 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una gráfica que contrasta el rendimiento del catalizador de desnitrificación de la presente invención con el de los Ejemplos Comparativos.

35 **Descripción detallada de la invención.**

A continuación, se describirán en detalle el catalizador de desnitrificación, el catalizador de tipo estructura de panal y el método de desnitrificación con dicho catalizador de la presente invención. Se ha de destacar que la presente invención no se limita al uso en automóviles, sino que se puede aplicar ampliamente a tecnologías de desnitrificación para óxidos de nitrógeno en gases de combustión.

40 **1. Catalizador de desnitrificación**

45 El catalizador de desnitrificación de la presente invención es un catalizador de desnitrificación que tiene la zeolita como el ingrediente principal que se va a usar para reducir óxidos de nitrógeno en gases de combustión con una fuente de amoníaco, en el que, además de los elementos hierro y cerio, están sostenidos adicionalmente sobre la zeolita elemento estaño y/o galio.

50 El catalizador de desnitrificación de la presente invención es un catalizador tal que la zeolita sostiene los elementos hierro (Fe) y cerio (Ce), y adicionalmente los elementos estaño (Sn) y/o galio (Ga), y es potenciada por estos componentes catalizadores metálicos. En esta invención, el Sn y el Ga pueden estar contenidos en forma de un óxido.

55 El contenido de los elementos hierro y cerio con respecto a la zeolita de la presente invención es de preferiblemente 0,1 a 10% en peso (en cuanto al Fe_2O_3) como hierro y de 0,05 a 5% en peso (en cuanto a CeO_2) como cerio respectivamente, y más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso (en cuanto a Fe_2O_3) como hierro y de 0,1 a 3% en peso (en cuanto a CeO_2) como cerio respectivamente. El elemento hierro en una cantidad por encima de 10% en peso causa una disminución en el número de lugares ácidos de la zeolita lo que conduce a una disminución de la actividad, disminuyendo en ocasiones la resistencia al calor, mientras que el elemento hierro en una cantidad inferior a 0,1% en peso da lugar a un rendimiento más pobre para purificar los gases de combustión. Por otra parte, el elemento cerio en una cantidad por encima del 5% en peso causa una disminución en el número de lugares ácidos de la zeolita lo que conduce a una disminución de la actividad, y disminuyendo la resistencia al calor, mientras que el elemento cerio en una cantidad inferior a 0,05% en peso disminuye el rendimiento para purificar los gases de combustión.

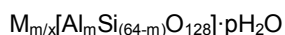
En la presente invención, es preferible que al menos parte de los elementos hierro y cerio intercambien iones con la zeolita. El intercambio de iones estabilizará la estructura del armazón de la zeolita y se espera que mejore su resistencia al calor. Se debe destacar que no todos los elementos hierro y cerio no pueden siempre intercambiar iones con la zeolita y que parte de éstos puede estar presentes en forma de un óxido.

Además, la cantidad sostenida de los elementos estaño y/o galio con respecto a la zeolita en la presente invención es preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso (en cuanto a los SnO₂, GaO₂), y más preferiblemente de 0,5 a 4% en peso. Estos elementos en una cantidad superior a 10% en peso no consiguen un rendimiento de purificación que se corresponde con la cantidad añadida, mientras que estos elementos en una cantidad inferior a 0,1% en peso disminuyen el rendimiento de purificación de los gases de combustión.

El componente metálico del catalizador no está particularmente limitado con tal de que dicho componente contenga elementos hierro y cerio que tienen actividad en la purificación óxidos de nitrógeno en gases de combustión y además contenga elementos estaño y/o galio. Y, el componente puede incluir otros metales de transición, metales de tierras raras, y metales nobles y similares. Específicamente, se incluyen un metal de transición tal como níquel, cobalto, zirconio y cobre etc., un metal de tierras raras tales como lantano, praseodimio y neodimio, etc., y un metal noble tal como oro, plata, platino, paladio y rodio, etc. Sin embargo, la cantidad sostenida de un metal noble tal como platino con respecto a la zeolita es preferiblemente 0,1% en peso (en forma de óxido) o inferior debido a su alta actividad para oxidar el amoníaco.

Por otra parte, la zeolita para usar en la presente invención no está particularmente limitada siempre que pueda sostener un metal activo, pero es preferiblemente zeolita térmicamente estabilizada. Por ejemplo, se pueden usar diversos tipos diferentes de zeolita tales como tipo beta, tipo A, tipo X, tipo Y, tipo pentasil (ZSM-5) y tipo MOR, pero se prefiere usar especialmente zeolita beta térmicamente estabilizada. La zeolita térmicamente estabilizada en este contexto significa la zeolita que tiene características de desaluminización suprimida (disminución de aluminio) en un estado hidrotérmico. En particular, se prefiere en la presente invención zeolita beta, la cual se trata de manera que proporcione una cadena de óxido de aluminio sin armazón unida al armazón de la zeolita que pueda intercambiar iones con los elementos hierro y el cerio. Dicha zeolita beta tiene una estabilidad hidrotérmica mejorada y un amplio intervalo de temperatura de actividad, lo que conduce a un excelente rendimiento de desnitrificación cuando se usa como un agente reductor una solución acuosa de NH₃ o similar.

La zeolita beta tiene una composición de celda unidad representada por la siguiente fórmula de composición media y se clasifica como zeolita sintética que tiene un sistema tetragonal.



(en la que, M indica un catión; x indica una valencia de M; m indica un número entre 0 y 64; y p indica un número de 0 o más).

Y generalmente, la zeolita beta tiene una estructura de poros tridimensional comparativamente complicada compuesta de poros rectos que tienen un diámetro de poro comparativamente grande que está alineados en una dirección y poros curvados que se cruzan con los poros rectos, y permite que se difundan fácilmente un catión en el intercambio iónico y una molécula gaseosa tal como amoníaco etc. La zeolita beta tiene dicha estructura peculiar, mientras que la mordenita, faujasita y zeolitas similares tienen sólo poros rectos alienados en una dirección. Con dicha estructura de poros complicada, la zeolita beta tiene una estructura que se daña difícilmente y una alta estabilidad.

El material de zeolita que tiene dichas composiciones tiene tanto una resistencia mejorada a una temperatura elevada como una alta actividad a una baja temperatura en la reacción de desnitrificación que utiliza NH₃ o un compuesto similar como agente reductor y, a su vez, elimina la generación de N₂O, mostrando un excelente rendimiento de purificación de los óxidos de nitrógeno en los gases de combustión. La razón por la que el material de zeolita tiene dicho rendimiento en la presente invención no está clara, pero se considera que la zeolita que tiene su rendimiento de desnitrificación mejorado por sostener hierro y cerio y está potenciada adicionalmente por Sn y Ga aumentará la velocidad de reacción de NH₃ y NO_x, adquirirá un rendimiento mejorado en la descomposición de los óxidos de nitrógeno y eliminará la generación de N₂O.

El catalizador de desnitrificación de la presente invención se usa preferiblemente como un catalizador de tipo estructura en el que los componentes catalizadores anteriores recubren la superficie de un soporte. La forma del soporte no está particularmente limitada, pero se puede seleccionar de formas de una columna cilíndrica, un cilindro, una esfera, en forma de panel, una lámina y formas similares. El tamaño de un soporte de tipo estructura no está particularmente limitado. Se puede usar el soporte que tiene un diámetro de unos pocos milímetros a unos pocos centímetros en el caso de una columna cilíndrica, un cilindro o una esfera.

2. Producción del catalizador de desnitrificación

El catalizador de desnitrificación de la presente invención se produce (1) preparando la zeolita, sobre la que están sostenidos los elementos hierro y cerio, para reducir los óxidos de nitrógeno en los gases de combustión con amoníaco o urea, y luego (2) sosteniendo los elementos estaño y/o galio sobre esta zeolita.

5 Con respecto a la zeolita que sostiene los elementos hierro y cerio, dichos elementos hierro y cerio pueden estar sostenidos sobre la zeolita, y se puede aceptar cualquier método de sostén tal como intercambio iónico e impregnación. Se encuentran disponibles de importantes productores de zeolitas, diversas calidades de la zeolita potenciada por los elementos hierro y cerio en la presente invención. De manera alternativa, éstas pueden ser producidas mediante los procedimientos descritos en el documento JP-A-2004-536756.

10 El método para obtener la zeolita sometida a intercambio iónico no está particularmente limitado. Se puede aplicar un método común para el intercambio de iones que consiste en tratar la zeolita con una solución acuosa de un compuesto que contiene hierro (por ejemplo, nitrato férrico) y una solución acuosa de un compuesto que contiene cerio (por ejemplo, nitrato de cerio). El material de partida para los componentes metálicos del catalizador se usa normalmente como una solución acuosa de un nitrato, sulfato, carbonato, acetato o similar.

15 En la presente invención, cuando la zeolita es zeolita beta y los elementos hierro y cerio se obtienen por intercambio iónico, la relación del intercambio iónico se representa mediante la siguiente expresión (1), basada en que uno de los elementos hierro y del cerio y tres de las anteriores unidades $[AlO_{4/2}]^-$, que es un lugar de intercambio iónico monovalente en la zeolita, forman un par de iones.

[número de moles de ión hierro e ión cerio contenidos por intercambio iónico en la zeolita de un peso unitario / {(número de moles de Al_2O_3 en la zeolita de un peso unitario) \times (2/3)}] \times 100(1)

25 Además, la relación de intercambio iónico es preferiblemente de 10 a 100%, más preferiblemente de 12 a 92% y lo más preferido de 15 a 80%. La relación de intercambio iónico de 92% o inferior, preferiblemente 80% o inferior da lugar a un excelente rendimiento de desnitrificación. La razón por la que el rendimiento de desnitrificación es excelente no está clara, pero se considera que la estructura del armazón de la zeolita llega a ser más estable, y se mejora la resistencia al calor de catalizador, y como consecuencia, su tiempo de vida y se obtiene una actividad catalítica más estable. Sin embargo, una relación demasiado baja de intercambio iónico en ocasiones da lugar a un rendimiento de desnitrificación insuficiente. A propósito, la relación de intercambio iónico de 100% significa que todos los cationes en la zeolita son intercambiados por iones hierro e iones cerio.

30 En esta memoria, la relación de iones de hierro frente a iones de cerio que van a ser intercambiados es preferiblemente $Fe/Ce = 0,5$ a 30, más preferiblemente $Fe/Ce = 1$ a 20 en peso en forma de óxidos.

35 La zeolita, sobre la que están sostenidos los elementos hierro y el cerio, está potenciada adicionalmente por los elementos estaño y/o galio. El medio para realizar dicha potenciación no está limitado, pero se pueden mezclar con la zeolita una solución acuosa de una sal de estaño y/o galio, y luego calentar, si fuese necesario. Dicha sal de estaño y/o galio incluye sulfato de estaño, cloruro de estaño, nitrato de galio, cloruro de galio y compuestos similares, y se pueden mezclar como un óxido de estos elementos. Dichos elementos estaño y galio pueden estar sostenidos como óxidos tales como SnO_2 y Ga_2O_3 , y pueden ser parcialmente intercambiados con la zeolita.

40 En la presente invención, es preferible que el elemento estaño esté sostenido sobre la zeolita, en la que están sostenidos los elementos hierro y el cerio. Un material de partida del elemento estaño se puede obtener a un coste inferior que el del elemento galio conduciendo a un material catalizador económico con un excelente rendimiento de desnitrificación. En el caso de que el elemento estaño esté sostenido sobre la zeolita, en la que están sostenidos los elementos hierro y cerio, la cantidad de elemento estaño con respecto a la zeolita es preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 4% en peso referido a SnO_2 .

45 A propósito, el estado de calcinación no está particularmente limitado siempre que sea suficiente para obtener el material de zeolita, sobre el que los componentes metálicos del catalizador están sostenidos de manera estable. La temperatura de calcinación es preferiblemente 300 a 700 °C, más preferiblemente 400 a 600°C. El calentamiento se puede realizar mediante medios de calentamientos conocidos tales como un horno eléctrico y un horno de gas y similares.

50 El catalizador de desnitrificación de la presente invención se puede usar mezclándolo con otros materiales catalizadores tales como un OSC, un ácido sólido o un aglutinante, que no perjudiquen a las características de la zeolita. El OSC incluye, cerio, óxido mixto de cerio y un metal de transición tal como zirconio etc., un óxido mixto de cerio y aluminio y un óxido mixto de cerio y un elemento de tierras raras tal como lantano, praseodimio, samario, gadolinio y neodimio y similares. El ácido sólido incluye TiO_2 , WO_3/Zr , WO_3/Ti , SO_3/Zr y metalosilicato. Además, el aglutinante incluye alúmina, sol de sílice y sílice-alúmina.

55 3. Catalizador de desnitrificación de tipo estructura de panel

60

El catalizador de desnitrificación de tipo estructura de panel de la presente invención se forma recubriendo la superficie de un soporte de estructura de panel con el anterior catalizador de desnitrificación.

5 Es decir, un catalizador de desnitrificación de tipo estructura integral se forma revistiendo con el catalizador de desnitrificación anterior que tiene la zeolita anterior como el ingrediente principal, una estructura de panel monolítica hecha de un material resistente al calor tal como acero inoxidable y materiales cerámicos con el fin de aplicar el catalizador de desnitrificación de la presente invención para la purificación de los gases de combustión emitidos desde automóviles.

10 En esta memoria, el soporte de tipo estructura integral no está particularmente limitado, pero se puede seleccionar de soportes de tipo estructura integral conocidos. Dicho soporte de tipo estructura integral incluye un soporte de tipo flujo transversal, y un soporte de tipo flujo de pared que se va usar para un DPF, cuyo material está hecho de metal o de materiales cerámicos. Además, se pueden usar una estructura de tipo lámina tejida con material fibroso delgado y una estructura incombustible similar al fieltro hecha de material fibroso comparativamente grueso. Estos
15 soportes de tipo estructura integral tienen una gran cantidad sostenida de componentes metálicos del catalizador y tiene una gran superficie de contacto con los gases de combustión, y, de este modo, tiene una mayor capacidad de tratamiento en comparación con otros soportes de tipo estructura.

20 La forma entera de un soporte de estructura de tipo integral es opcional y se puede seleccionar apropiadamente de una columna cilíndrica, una columna cuadrangular, una columna hexagonal y formas similares, dependiendo de la estructura del sistema de gases de combustión que se vaya a aplicar. El número apropiado de orificios en la abertura se determina considerando el tipo, caudal y caída de presión del gas de combustión que va a ser tratado o de la eficacia de retirada, y normalmente es de aproximadamente de por centímetro cuadrado como uso de
25 purificación para gases de combustión de automóviles.

En dicho soporte en forma de panel tal como un soporte de tipo flujo transversal y un soporte de tipo flujo de pared, las características estructurales se muestran en la densidad de las celdas. Se puede usar en la presente invención un soporte que tiene una densidad de celdas de 1,55 a 232,56 celdas/centímetro cuadrado, preferiblemente de
30 15,50 a 139,53 celdas/centímetro cuadrado. Una densidad de celdas de 1,55 celdas/centímetro cuadrado o más puede asegurar una superficie de contacto suficiente entre un gas de combustión y un catalizador, por lo que puede proporcionar el rendimiento satisfactorio para purificar el gas de combustión. Por otra parte, una densidad de celdas de 232,56 celdas/centímetro cuadrado o inferior no origina una grave pérdida de presión del gas de combustión y, de este modo, no perjudica al rendimiento de un motor de combustión interna.

35 A propósito, un catalizador, en el que un soporte de tipo estructura integral tal como un soporte de tipo flujo transversal y un soporte de tipo flujo de pared, está recubierto con una composición catalizadora, se puede denominar en adelante en la presente invención catalizador de tipo estructura integral.

40 Además, una estructura de panel tiene una densidad de celdas de preferiblemente 15,50 a 139,53 celdas/centímetro cuadrado, más preferiblemente de 31 a 93 celdas/centímetro cuadrado. Una estructura de panel que tiene una densidad de celdas mayor que 139,53 celdas/centímetro cuadrado tiende a causar atasco de PM depositado, mientras que una que tiene una densidad de celdas inferior a 15,50 celdas/centímetro cuadrado proporciona una superficie específica geométrica pequeña dando lugar a una velocidad de uso efectivo del catalizador más baja.

45 Además, se prefiere que la cantidad de recubrimiento de un catalizador de desnitrificación que tiene zeolita como ingrediente principal sea de 20 a 300 g/l, particularmente de 50 a 200 g/l con respecto al soporte de tipo estructura integral. Una cantidad de recubrimiento superior a 300 g/l origina un elevado coste de producción, mientras que una cantidad de recubrimiento inferior a 20 g/l disminuye el rendimiento de purificación para los gases de combustión.

50 La estructura de panel que se va a usar en esta invención puede estar hecha de un material cerámico tal como alúmina y cordierita, etc, así como de un material metálico tal como acero inoxidable, etc.

55 El catalizador de tipo estructura integral de la presente invención se produce mezclando un catalizador de desnitrificación que tiene la zeolita como el ingrediente principal, un medio acuoso y un aglutinante, si fuese necesario, para obtener una mezcla en suspensión y luego recubriendo con dicha mezcla un soporte de tipo estructura integral y seguidamente secando y calcinando.

60 Es decir, en primer lugar se mezcla un catalizador de desnitrificación que tiene la zeolita como ingrediente principal con un medio acuoso en una relación predeterminada para obtener una mezcla en suspensión. En la presente invención, el medio acuoso se puede usar en una cantidad tal para que se disperse uniformemente en la suspensión un catalizador de desnitrificación que tiene la zeolita como el ingrediente principal.

65 A su vez, se pueden se pueden mezclar un ácido o un álcali para ajustar el pH, un tensioactivo para ajustar la viscosidad y mejorar la dispersión de la suspensión y una resina para la dispersión. Se puede usar un procedimiento

de molienda y mezclamiento que utiliza un molino de bolas para mezclar la suspensión, pero también se puede usar otro procedimiento de molienda y mezclamiento.

5 Luego, se recubre el soporte de tipo estructura integral con la mezcla en suspensión. El método de recubrimiento no está particularmente limitado, pero se prefiere un método de recubrimiento por lavado. Un catalizador de tipo estructura integral, sobre el que están sostenidas las composiciones del catalizador, se obtiene secando y calcinado después del recubrimiento. Mientras tanto, la temperatura de secado es preferiblemente de 100 a 300°C, más preferiblemente de 100 a 200°C. Además, la temperatura de calcinación es preferiblemente de 300 a 700°C, particularmente de 400 a 600°C. Se pueden utilizar medios de calentamiento conocidos tales como horno eléctrico y horno de gas.

4. Método de desnitrificación

15 El método de desnitrificación de la presente invención se caracteriza por mezclar los gases de combustión que contienen óxidos de nitrógeno con una fuente de amoníaco como un agente reductor y poner en contacto dichos gases de combustión con el catalizador de desnitrificación o el catalizador de desnitrificación de tipo estructura de panel anterior al intervalo de temperaturas de 170 a 550°C.

20 Como fuente de amoníaco se pueden usar además de amoníaco, un compuesto sólido a una temperatura normal, tal como carbonato amónico, urea, ácido cianúrico y melamina, etc., que generan amoníaco por descomposición. Se prefieren estos compuestos sólidos debido a que se pueden manejar más fácilmente en comparación con el amoníaco y están libres de problemas de seguridad tales como fugas, etc. Entre éstos, la urea es la más práctica debido a que se encuentra fácilmente disponible y no se considera un material contaminante.

25 La forma de usar estas fuentes de amoníaco no está particularmente limitada. Se pueden usar amoníaco o urea. El amoníaco se usa normalmente en forma de solución acuosa, mientras que un compuesto sólido tal como la urea se pueden mezclar como tal con los gases de combustión y poner en contacto con un catalizador de desnitrificación o se puede disolver en agua y descomponer para generar amoníaco, el cual luego se pone en contacto con un catalizador de desnitrificación.

30 Se ajusta la temperatura de un gas de combustión procedente de una caldeara mediante intercambio de calor, si fuese necesario, y se mezcla con un agente reductor antes de introducirlo en un aparato de purificación relleno con un catalizador, y luego se somete al tratamiento catalítico en dicho aparato de purificación. En este caso, a menudo se rellena el aparato de purificación con un catalizador de tipo estructura moldeado como una composición catalizador en forma de nódulos.

35 Luego, se describirá más adelante un ejemplo de un procedimiento para tratar gases de combustión procedentes de un motor diesel mediante un método SCR en el que se usa apropiadamente el catalizador de la presente invención y se usa urea como una fuente de amoníaco. SCR significa "Selective Catalytic Reduction" (Reducción Catalítica Selectiva) y también se denomina método de reducción catalítica selectiva y ha captado la atención como una tecnología de catalizador de desnitrificación para un motor de mezcla pobre tal como un motor diesel. El catalizador de desnitrificación de la presente invención se usa como un catalizador de SCR.

45 Cuando se usa la presente invención para purificar gases de combustión a partir de un motor diesel, se prefiere que un primer catalizador de oxidación y un catalizador de SCR al que se refiere la presente invención se distribuyan en una tubería de gases de combustión. Se controla una unidad de suministro de agua con urea mediante una unidad de control del motor basada en un programa predeterminado y se bombea agua con urea por un conducto de suministro a una boquilla instalada en la tubería de los gases de combustión y se pulveriza. El agua con urea pulverizada se mezcla con los gases de combustión a alta temperatura y se hidroliza, o se pone en contacto con un catalizador que descompone la urea para generar amoníaco, lo que reduce el NO_x en los gases de combustión con acción del catalizador de SCR. El primer catalizador de oxidación tiene la función de transformar el NO en los gases de combustión a NO₂ para ajustar la relación NO/NO₂ en los gases de combustión suministrados al catalizador de SCR y también de descomponer las fracciones orgánicas solubles (SOF) por oxidación. Además, se puede distribuir un segundo catalizador de oxidación en la última etapa del catalizador de SCR al que se refiere la presente invención. El segundo catalizador de oxidación tiene principalmente la función de oxidar el amoníaco sin reaccionar.

55 El método de desnitrificación de la presente invención es un método para purificar óxidos de nitrógeno en gases de combustión poniendo en contacto NH₃ o un compuesto similar como un agente reductor y los gases de combustión que contienen los óxidos de nitrógeno, con el anterior catalizador de desnitrificación para reducir el NO_x en los gases de combustión y para eliminar también la generación de N₂O mediante su reducción. Se consigue un excelente rendimiento de desnitrificación a una temperatura elevada de los gases de combustión de 170 a 550°C, preferiblemente de 200 a 500°C y más preferiblemente de 350 a 400°C.

60 Convencionalmente, en un método de desnitrificación que usa NH₃ o un compuesto similar, el fenómeno (escape de amoníaco), por el cual el NH₃ o el compuesto similar no utilizado para la reacción de reducción de los óxidos de

5 nitrógeno en los gases de combustión, es emitido en forma de NH_3 , ha supuesto a menudo un problema. El NH_3 es una sustancia controlada y su emisión conduce al origen de otra contaminación. El método de desnitrificación de la presente invención puede evitar dicho escape de amoníaco, en el que el NO_x y N_2O se pueden someter a una reacción de reducción de forma efectiva con NH_3 , etc. como un agente reductor.

Ejemplos

10 A continuación se mostrarán ejemplos y ejemplos comparativos de la presente invención, sin embargo, la presente invención no está limitada por los mismos.

Ejemplo 1 Zeolita con Fe-Ce-Sn

15 En primer lugar, la zeolita, sobre la que están sostenidos los elementos hierro y cerio, se produjo según el documento JP-A-2004-536756.

20 Se dispersan 100 g de NH_4 -zeolita beta en 1 l de solución de nitrato de cerio que tiene una concentración de 0,05 y se agita durante 24 horas seguido de filtración y lavado con 2.000 ml de agua desionizada.

25 La masa filtrada resultante se añadió a 1 l de una solución de FeCl_2 que tenía una concentración de 0,05 moles y se agitó durante 24 horas seguido de secado. El material así obtenido luego se lavó con 2000 ml de agua desionizada, se secó y se calcinó a 600°C durante 6 horas. Las concentraciones de los elementos hierro y cerio en el material de partida de zeolita eran CeO_2 :0,15% en peso y Fe_2O_3 :1,0% en peso en forma de óxidos, la relación del intercambio de iones era 60% y 20% respectivamente.

30 En segundo lugar, la zeolita así obtenida que sostenía los elementos hierro y cerio se impregnó con una solución acuosa de cloruro de estaño para obtener una concentración de 1% en peso basado en elemento Sn, se secó y se calcinó a 450°C durante una hora en un horno eléctrico para obtener un catalizador que tenía la zeolita como el ingrediente principal de la presente invención.

Rendimiento de desnitrificación

35 El catalizador así obtenido que tenía la zeolita como el ingrediente principal se sometió a un curado a 800°C durante 5 horas bajo una atmósfera de 10% de H_2O /aire en un horno de ensayo para determinar la durabilidad hidrotérmica.

40 Se midió el rendimiento de reducción de 50 mg del catalizador curado que tenía la zeolita como el ingrediente principal, con un aparato de reducción programada de temperatura (TPR) (TPD-Tipo R fabricado por Rigaku Corporation) usando NH_3 . Las condiciones de medida son como sigue.

Condiciones de medida

45 Tratamiento de calor: El tratamiento de calor se realizó a 600°C durante 20 minutos para retirar diversos compuestos que contiene agua, que es la especie absorbida.

Atmósfera: helio

Composición del gas reductor: amoníaco (2.000 ppm), NO (2.000 ppm), H_2O (3%), O_2 (10%), He (el resto).

Velocidad de enfriamiento: $-10^\circ\text{C}/\text{min}$

Intervalo de temperatura para la medida: enfriamiento desde 600°C a 150°C .

50 Se midió en comportamiento del N_2 en las condiciones anteriores mediante espectrometría de masas. Los cambios de intensidad se muestran en la Figura 1 (figura superior).

55 Además, se realizaron medidas similares cambiando la composición del gas reductor a amoníaco (2.000 ppm), N_2O (2.000 ppm), H_2O (3%), O_2 (10%), He (el resto). Se midió en comportamiento del N_2O en las condiciones anteriores mediante espectrometría de masas. Los cambios de intensidad se muestran en la Figura 1 (figura inferior).

Ejemplo 2

60 Se obtuvo un catalizador que tenía la zeolita, sobre la que están sostenidos los elementos hierro y cerio y opcionalmente el elemento galio, como el ingrediente principal, mediante un procedimiento similar excepto que se usó nitrato de galio en lugar de cloruro de estaño del Ejemplo 1. El catalizador así obtenido se impregnó de manera que tuviera una concentración de 1% en peso basado en el elementos Ga, se secó y luego se calcinó a 450°C durante una hora en un horno eléctrico.

65

Ejemplo Comparativo 1

- 5 La zeolita beta potenciada por los elementos hierro y cerio que se usó en el Ejemplo 1, se utilizó como tal como un catalizador para comparación, sin sostener elemento Sn adicional.

Ejemplo Comparativo 2

- 10 La zeolita beta potenciada los elementos hierro y cerio que se usó en el Ejemplo 1, se utilizó como un catalizador para comparación, sin sostener además elemento platino adicional. El catalizador así obtenido se impregnó para tener una concentración de 1% en peso basado en el elemento Pt, se secó y luego se calcinó a 450°C en un horno eléctrico.
- 15 De los resultados mostrados en la Figura 1, se puede entender que los catalizadores que tienen la zeolita del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2 como el ingrediente principal generan más cantidad de N₂ que el catalizador que tiene la zeolita del Ejemplo Comparativo 1 como el ingrediente principal. Además, se observa generación de N₂O en el intervalo de 300°C a 400°C en el Ejemplo Comparativo 2, mientras que no se observa generación de N₂O en todo el intervalo para el catalizador que tiene la zeolita de los Ejemplo 1 y 2 como el ingrediente principal. De estos resultados, se puede entender que la adición de los elementos estaño o galio mejora el rendimiento de la reacción de desnitrificación por NH₃ en el catalizador que tiene la zeolita como el ingrediente principal. Además, se obtienen más efectos para el catalizador que tiene la zeolita potenciada especialmente por elemento estaño, como el ingrediente principal.
- 20
- 25 A partir de estos resultados, se puede entender que el catalizador que tiene la zeolita como el ingrediente principal de la presente invención realizar una excelente función como material catalizador de desnitrificación usando NH₃ o un compuesto similar como agente reductor y también realiza una excelente función cuando se usa como un catalizador de desnitrificación para purificar los gases de combustión procedentes de un motor diesel o similar.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un catalizador de desnitrificación que tiene una zeolita como el ingrediente principal que se va a usar para reducir óxidos de nitrógeno en gases de combustión usando una fuente de amoníaco, en el que están sostenidos sobre la zeolita los elementos estaño y/o galio, además de los elementos hierro y cerio.
- 10 2.- El catalizador de desnitrificación según la reivindicación 1, en el que al menos parte de los elementos hierro y cerio está sostenidos mediante intercambio iónico.
- 10 3.- El catalizador de desnitrificación según la reivindicación 1 ó 2, en el que la cantidad sostenida del elemento hierro es de 0,1 a 10% en peso en forma de óxido con respecto a la zeolita.
- 15 4.- El catalizador de desnitrificación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad sostenida del elemento cerio es de 0,05 a 5% en peso, en forma de óxido con respecto a la zeolita.
- 15 5.- El catalizador de desnitrificación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la zeolita es zeolita beta.
- 20 6.- El catalizador de desnitrificación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cantidad sostenida de los elementos estaño y/o galio es de 0,1 a 10% en peso con respecto a la zeolita.
- 20 7.- El catalizador de desnitrificación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 usado para recubrir la superficie de un soporte de estructura de panal.
- 25 8.- El catalizador de desnitrificación según la reivindicación 7, en el que la cantidad de recubrimiento del catalizador de desnitrificación es de 20 a 300 g/l con respecto al soporte de estructura de panal.
- 30 9.- Un método de desnitrificación, en el que los gases de combustión que contienen óxidos de nitrógeno se mezclan con una fuente de amoníaco como un agente reductor y se ponen en contacto con el catalizador de desnitrificación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, a un intervalo de temperaturas de 170 a 550°C.

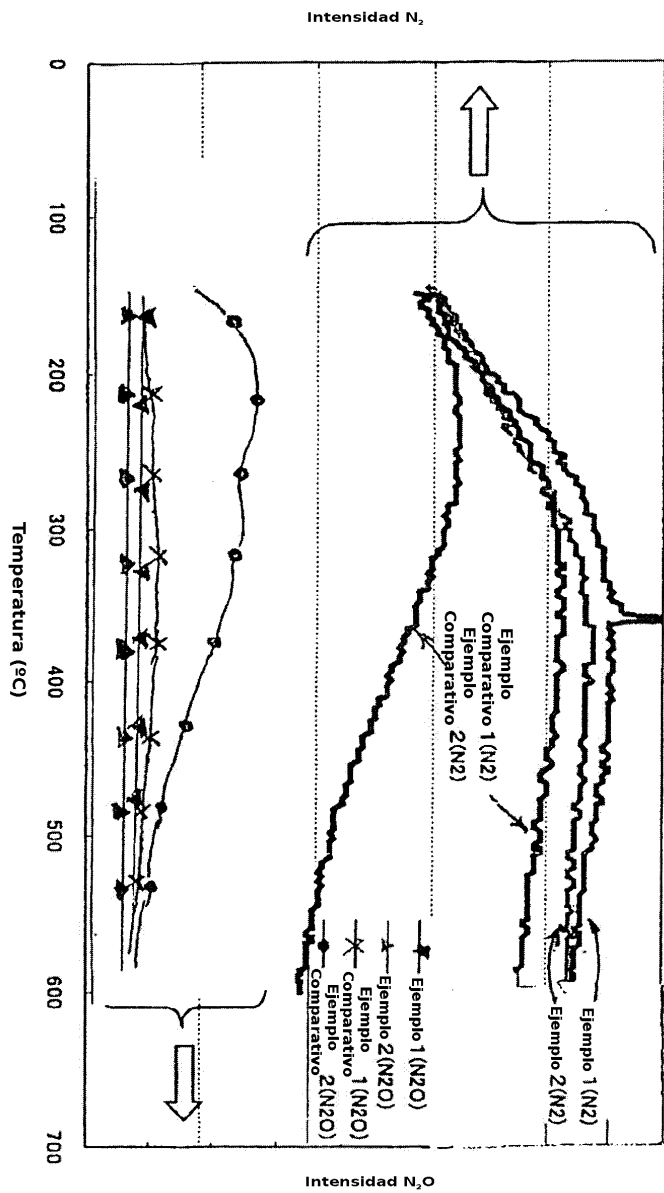


Figura 1