

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 416**

21 Número de solicitud: 201531744

51 Int. Cl.:

**B01D 53/56** (2006.01)

**B01J 21/12** (2006.01)

**B01J 23/42** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**01.12.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**04.07.2017**

Fecha de la concesión:

**09.04.2018**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**16.04.2018**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2016/070850**

73 Titular/es:

**INYECCIONES PLÁSTICAS MECACONTROL, S.L.  
(90.0%)**

**Ctra. Tudela-Tarazona, km 10**

**31520 CASCANTE (Navarra) ES;**

**CONSEJO SUPERIOS DE INVESTIGACIONES**

**CIENTÍFICAS (5.0%) y**

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID (5.0%)**

72 Inventor/es:

**NAVARRO YERGA, Rufino Manuel;**

**GARCÍA FIERRO, Jose Luis;**

**MOTA TOLEDO, Noelia;**

**GUIL LÓPEZ, Rut;**

**ULLATE SEBASTIÁN, Antonio;**

**RODRIGUEZ VICENTE, María;**

**SIMÓN GARCÍA, Pedro Manuel;**

**LÓPEZ MARTÍNEZ, José María;**

**RESINO ZAMORA, Daniel;**

**FLORES HOLGADO, María Nuria y**

**MARCOS ESPÍN, David**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCIÓN SELECTIVA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO**

57 Resumen:

Procedimiento para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) a nitrógeno en presencia de oxígeno que utiliza hidrógeno como agente reductor, así como un catalizador activo y selectivo basado en platino (Pt) soportado sobre sílice-alúmina amorfa. Este procedimiento permite la eliminación de óxidos de nitrógeno procedente de emisiones de combustión de fuentes fijas y móviles, especialmente de motores diésel.

ES 2 621 416 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

**PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCIÓN SELECTIVA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO**5 **OBJETO DE LA INVENCION**

El objeto de la presente invención se refiere aun procedimiento de reducción selectiva de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) a nitrógeno en presencia de oxígeno que comprende el uso de hidrógeno como agente reductor y un catalizador activo y selectivo basado en platino.

10 La presente invención se engloba en el área de química y medioambiente y, en particular, en la eliminación de óxidos de nitrógeno procedente de emisiones de combustión de fuentes fijas y móviles mediante su reducción catalítica selectiva (SCR, *selective catalytic reduction*) a nitrógeno usando hidrógeno como agente reductor.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) a partir de la combustión de combustibles en fuentes estacionarias y móviles (G.Qi, R.T. Yang, R. Chang, Appl. Catal. B. 2004, 51, 93; Y. Zhao, L. Duan, T. Larssen, L.Hu, J. Hao, Environ. Sci. Technol. 2007 41 1815) han causado serios problemas medioambientales como la lluvia ácida, el smog fotoquímico y también riesgos para la salud (J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R. T., Yang, Catal. Today, 2011, 175, 147-156; Z.Liu, J. Hao, L.Fu, T. Zhu, Appl. Catal. B: Environ. 2003, 44, 355). La concienciación global sobre la calidad del aire ha originado que se establezcan estándares más estrictos en cuanto a las emisiones de NO<sub>x</sub> procedentes de fuentes estacionarias y móviles. La tecnología de reducción catalítica selectiva con amoníaco (SCR-NH<sub>3</sub>) se considera como el estado del arte dentro de las tecnologías para la eliminación de NO<sub>x</sub> en presencia de oxígeno. La tecnología de reducción de NO<sub>x</sub> con amoníaco fue introducida en aplicaciones estacionarias para la eliminación de NO<sub>x</sub> en plantas de generación de energía en los años 70 y fue adaptada en la última década para el uso en aplicaciones móviles para el tratamiento de gases de escape de motores diésel pesados. El corazón de la tecnología SCR de NO<sub>x</sub> con amoníaco es el catalizador. En la actualidad existen tres tipos de familias de catalizadores SCR-NH<sub>3</sub> basados en óxidos de vanadio, wolframio y zeolitas intercambiadas con Fe y Cu (M. Fu et al. Catal. Sci. Technol. 2014, 4, 14). Los catalizadores que contienen óxidos de vanadio y wolframio son los más utilizados a nivel comercial. Este tipo de catalizadores son muy efectivos en régimen estacionario y en un intervalo de temperaturas

comprendido entre 250 y 550°C, alcanzando rendimientos en la reducción de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> superiores al 90%. A pesar de la efectividad del sistema SCR basado en NH<sub>3</sub> como agente reductor, esta tecnología presenta algunos inconvenientes asociados principalmente a las emisiones de vanadio y amoníaco (NH<sub>3</sub>“slip”) y a problemas de efectividad en la eliminación de los NO<sub>x</sub> a bajas temperaturas (<250°C)(G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B: Environ.* 1998 18, 1-36; R.M. Heck, *Catal. Today* 1999, 53, 519) lo que limita su aplicación en la reducción de NO<sub>x</sub> procedentes de fuentes móviles especialmente en vehículos con motorización diésel. Además de ello, los problemas de corrosión y taponamiento de los equipos y los elevados costes de operación y equipos son también problemas e inconvenientes asociados a la tecnología SCR-NH<sub>3</sub>.

La reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrógeno en presencia de oxígeno (SCR-H<sub>2</sub>) se ha estudiado extensivamente en los últimos años como una alternativa para superar los inconvenientes asociados a la tecnología SCR-NH<sub>3</sub> (Z. Liu, J. Li, S.I. Woo, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 8799). Cuando el agente reductor es el hidrógeno, los óxidos de nitrógeno pueden ser eliminados en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100 y 200°C. Este bajo intervalo de temperaturas lo hacen ideal para la eliminación de NO<sub>x</sub> en vehículos con motorización diésel en los que los problemas de eliminación de los NO<sub>x</sub> a bajas temperaturas son importantes y en los que el hidrógeno puede producirse a bordo mediante procesos de reformado del combustible diésel. Al igual que en la tecnología SCR-NH<sub>3</sub>, el catalizador también es el corazón de la tecnología SCR-H<sub>2</sub>. En los últimos años se han realizado numerosos trabajos sobre el desarrollo de catalizadores con rendimientos mejorados para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con H<sub>2</sub>. Hasta la fecha, la mayor parte de los catalizadores desarrollados para SCR-H<sub>2</sub> están basados en metales nobles soportados, Pt fundamentalmente (F.J.P. Schott, P. Balle, J. Adler, S. Kureti, *Appl. Catal. B: Environ.* 2009, 87, 18; L.D. Li, P. Wu, Q. Yu, G.J. Wu, N. J. Guan, *Appl. Catal. B: Environ.* 2010, 94, 254; M. Machida, S. Ikeda, D. Kurogi, T. Kijima, *Appl. Catal. B: Environ.* 2001, 35, 107; C.N. Costa, A. M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 3010). Los catalizadores soportados de Pt son activos a baja temperatura (T = 100-250 °C). El efecto de la dispersión de Pt sobre la actividad SCR-H<sub>2</sub> ha sido estudiado en la bibliografía abierta obteniéndose resultados contradictorios. Por un lado Efstathiou *et al.* (*Appl. Catal. B: Environ.* 2002, 39, 283) indica un descenso en la efectividad para la reducción de los NO<sub>x</sub> hacia N<sub>2</sub> con el descenso de la dispersión del Pt en sistemas soportados sobre mezclas de MgO y CeO<sub>2</sub>. Por el contrario Nanba *et al.* (T. Nanba, C.

Kohno, S. Masukawa, J. Uchisawa, N. Nakayama, A. Obuchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, 46, 353) reportaron que la conversión de  $\text{NO}_x$  y la selectividad hacia  $\text{N}_2$  es prácticamente independiente del grado de dispersión de Pt cuando éste se soporta sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Además del tipo de fase activa y su dispersión, los soportes en los catalizadores también desempeñan un papel importante en la actividad de los catalizadores en la reacción de SCR- $\text{H}_2$ , dispersando las fases activas de los metales nobles y actuando como promotores en la reacción. Los óxidos metálicos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{TiO}_2$ , así como las zeolitas MFI, MCM y ZSM-5 se han utilizado como soportes de metales nobles y los catalizadores resultantes mostraron diferente comportamiento catalítico en la reacción de reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  con  $\text{H}_2$  (Yokota *et al.* K. Yokota, M. Fukui and T. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* 121 (1997) 273-277; J. Shibata, M. Hashimoto, K. Shimizu, H. Yoshida, T. Hattori and A. Satsuma, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 18327-18335). Estos estudios pusieron de manifiesto que la conversión y selectividad de los catalizadores soportados de Pt están fuertemente influenciadas por las características de los soportes, en los que tanto la acidez como la estructura de los mismos juegan un papel fundamental. Los soportes constituidos por óxidos binarios también se han estudiado en la reacción de SCR- $\text{H}_2$ . Machida *et al.* (M. Machida, S. Ikeda, D. Kurogi and T. Kijima, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2001) 107-116, M. Machida and S. Ikeda, *J. Catal.* 227 (2004) 53-59) prepararon óxidos binarios combinando  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El catalizador 1% Pt/ $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  presentó el mejor comportamiento catalítico en comparación con el del resto de catalizadores soportados sobre óxidos binarios. Otros óxidos binarios importantes que se han utilizado como soporte han sido los constituidos por  $\text{MgO}$ - $\text{CeO}_2$ , como han señalado Costa y Efstathiou (C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 240-252). El catalizador Pt/ $\text{CeO}_2$  presentó una amplia ventana de temperatura debido a su fuerte interacción metal-soporte y el catalizador Pt/ $\text{MgO}$  resultó activo a bajas temperaturas debido a los tipos de especies de oxígeno en superficie (G. Busca, *Catal. Today* 41 (1998) 191-206; M. Machida, D. Kurogi and T. Kijima, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 196-202). Cuando los óxidos  $\text{MgO}$  y  $\text{CeO}_2$  se mezclaron en la relación 1:1 (peso), el catalizador 0,1% Pt/ $\text{MgO}$ - $\text{CeO}_2$  mostró elevada conversión de NO y rendimiento hacia la producción de  $\text{N}_2$  (75 %). De los resultados descritos anteriormente se puede concluir que el comportamiento en la reacción SCR- $\text{H}_2$  (conversión de  $\text{NO}_x$  y selectividad hacia  $\text{N}_2$ ) de los catalizadores soportados de Pt depende de una combinación del contenido de Pt con un soporte de composición química determinada que no se deriva de una forma obvia debido a la complejidad del mecanismo de reducción de  $\text{NO}_x$  con hidrógeno que todavía no se ha

dilucidado y del que no se conoce de forma clara los papeles que juegan la fase activa y el soporte en la reactividad de los catalizadores.

Aunque con los diferentes catalizadores SCR-H<sub>2</sub> del estado del arte descritos anteriormente se consiguen mejoras en la actividad y selectividad de los óxidos de nitrógeno con hidrógeno, en general existen mejoras deseables para el desarrollo de procesos SCR-H<sub>2</sub> que presenten un mayor rendimiento en la reducción del NO<sub>2</sub> presente en los gases de combustión a N<sub>2</sub> en la región de bajas temperaturas de operación (< 250 °C) usando la menor cantidad de hidrógeno posible. Además, la mayor parte de los estudios publicados han sido hechos en ensayos de laboratorio sin incluir muchos de los elementos presentes en los gases procedentes de la combustión (CO, H<sub>2</sub>O e hidrocarburos) con lo que su extrapolación a condiciones reales no es evidente debido a la notable influencia que ejerce la composición de los gases de combustión sobre la actividad de los catalizadores SCR-H<sub>2</sub>.

En base a esta necesidad del estado de la técnica, los autores de la presente invención, tras una importante labor de investigación, han desarrollado un procedimiento para la eliminación de óxidos de nitrógeno con hidrógeno utilizando catalizadores basados en platino soportado sobre sílice-alúmina amorfa preparado de forma adecuada. Este procedimiento permite una elevada actividad y selectividad en la eliminación de NO<sub>x</sub> con hidrógeno a baja temperatura (150-200 °C). El proceso de la presente invención es muy atractivo para la eliminación de NO<sub>x</sub> en vehículos con motorización diésel en los que los problemas de eliminación de los NO<sub>x</sub> a bajas temperaturas es importante y en los que el hidrógeno puede ser producido a bordo mediante procesos de reformado del combustible.

25

## **DESCRIPCION DE LA INVENCION**

La presente invención describe un proceso para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), preferiblemente procedentes de corrientes de combustión, a nitrógeno en presencia de oxígeno usando hidrógeno como agente reductor y un catalizador con elevada actividad y selectividad que comprende Pt soportado sobre sílice-alúmina amorfa y con contenido de Pt apropiado. Las partículas metálicas de platino se depositan sobre los soportes de sílice-alúmina amorfa en cantidades comprendidas entre el 0,001% hasta el 0,99% en peso y el contenido de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en el soporte sílice-alúmina amorfa se encuentra comprendido entre el 5 hasta el 40% en peso.

Los catalizadores empleados en este procedimiento presentan un buen comportamiento en términos de actividad para la eliminación selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrógeno en el intervalo de temperaturas comprendido entre 150 y 200 °C en corrientes de combustión

que contienen además de los óxidos de nitrógeno, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O en concentraciones similares a las existentes en emisiones reales. El control de la actividad y selectividad de los catalizadores se ha logrado mediante: (i) el control de la acidez del soporte modificando el % de aluminio en el soporte sílice-alúmina amorfa y, (ii) con el control del depósito de los nanocristales activos de Pt sobre el soporte de sílice-alúmina amorfa. La preparación de la sílice-alúmina amorfa se puede realizar mediante cualquiera de las metodologías conocidas del estado de la técnica que den lugar a sólidos con superficie específica elevada y elevada homogeneidad química. Ejemplos de metodologías para la preparación de la sílice-alúmina amorfa incluyen la coprecipitación química, reacción en estado sólido, combustión, evaporación, sol-gel o métodos solvotermales o hidrotermales. En realizaciones particulares se introducen mediante coprecipitación química, sol-gel o métodos hidrotermales. El contenido de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en el soporte sílice-alúmina amorfa se encuentra comprendido, preferiblemente, entre el 10 y el 30 % en peso. El contenido en alúmina en el soporte sílice-alúmina amorfa es un factor de crucial importancia en el comportamiento del catalizador. La superficie o área específica de los soportes se encuentra comprendida entre 100 y 400 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente entre 125 y 300 m<sup>2</sup>/g.

El depósito del metal activo platino sobre la superficie de los soportes de sílice-alúmina amorfa se puede realizar mediante cualquiera de las metodologías conocidas del estado de la técnica que den lugar a distribuciones homogéneas, con bajo grado de aglomeración y buena dispersión de las partículas metálicas. Ejemplos de metodologías para el depósito de fases activas pueden ser la impregnación, precipitación-depósito, intercambio iónico o microemulsión. En realizaciones particulares se depositan mediante impregnación o precipitación-depósito. Las partículas metálicas de platino se depositan sobre los soportes de sílice-alúmina amorfa en cantidades comprendidas, preferiblemente, entre 0,001 y el 0,75% en peso. El contenido en platino en el catalizador es un factor crucial que afecta a su comportamiento catalítico.

El catalizador de Pt sobre sílice-alúmina amorfa está depositado preferiblemente sobre un sustrato conformado con resistencia térmica seleccionado entre metal, SiC, óxido de aluminio, óxido de circonio, cordierita o mezclas de los anteriores.

El catalizador está depositado sobre el sustrato mediante inmersión-evaporación, recubrimiento por inmersión (*dip-coating*), coprecipitación-depósito, coprecipitación, pulverización o electropulverización.

La presente invención se refiere al empleo de los catalizadores descritos anteriormente en el procedimiento para la eliminación selectiva de NO<sub>x</sub>, preferiblemente en corrientes gaseosas de combustión, hacia N<sub>2</sub> usando hidrógeno como agente reductor. La reducción de los NO<sub>x</sub> se realiza a temperaturas comprendidas entre 100 y 250 °C,

preferiblemente entre 150 y 200 °C, con relaciones  $H_2/NO_2$  (mol/mol) comprendidas entre 25 y 1, preferiblemente entre 20 y 4 y, velocidades espaciales de paso (caudal de gas/volumen de catalizador) comprendidas entre 10.000 y 100.000  $h^{-1}$ , preferiblemente entre 25.000 y 75.000 $h^{-1}$ .

5 Preferiblemente, los óxidos de nitrógeno reducidos en el procedimiento de la presente invención provienen de corrientes o emisiones gaseosas de combustión de aplicaciones móviles o estacionarias, más preferiblemente de motorizaciones diésel.

La presente invención aporta una serie de ventajas sobre otros catalizadores basados en metales nobles reportados para la reacción de eliminación de  $NO_x$  con hidrógeno en presencia de oxígeno: (i) utiliza contenidos muy bajos de Pt lo que reduce notablemente su coste respecto del contenido utilizado normalmente en los catalizadores de reducción de  $NO_x$  basados en Pt descritos en el estado del arte, (ii) utiliza un soporte basado en silicio y aluminio lo que reduce notablemente su coste respecto de otros catalizadores de reducción de  $NO_x$  de Pt descritos en el estado del arte y (iii) presenta un mayor nivel de actividad y selectividad en la reacción de eliminación de  $NO_x$  que los catalizadores más activos del estado del arte soportados en la zeolita H-ZSM-5 (Q. Yu, M. Richter, F.X. Kong, L.D. Li, G.J. Wu and N.J. Guan, *Catal. Today* 158 (2010) 452-458 ) y en mezclas  $CeO_2$ -MgO (C.N. Costa and A.M. Efstathiou. *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 240-252).

20

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Para lograr una mayor comprensión de la invención, a continuación se exponen unos ejemplos que ilustran la presente invención, pero no deben ser considerados como limitación a los aspectos esenciales del objeto de la misma, tal como han sido expuestos en los apartados de esta descripción.

25

#### EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un catalizador activo y selectivo para la eliminación de  $NO_x$  en corrientes procedentes de combustión de acuerdo a la presente invención con una composición química Pt(0.25-1% peso)/sílice-alúmina amorfa (SAA, 28% peso de  $Al_2O_3$ ). El catalizador Pt/SAA se ha preparado por la metodología de impregnación húmeda, utilizando como soporte sílice-alúmina amorfa (28% peso  $Al_2O_3$ , de Grace (DavisonChemical)) y como precursor de Pt,  $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$ . En primer lugar se disuelve la sal del precursor de Pt en la cantidad de agua adecuada (relación volumen disolución sal de Pt/volumen soporte = 2). Previamente a la etapa de impregnación se mide el pH de la disolución de precursor de Pt y se corrige si es

35

necesario para superar al punto isoeléctrico del soporte. A continuación, el soporte silice-alúmina amorfa se impregnó con la disolución acuosa de la sal precursora de Pt a temperatura ambiente bajo agitación durante 30 min. Después se evaporó el agua a 80 °C bajo vacío. Finalizada esta etapa, el catalizador se calcinó en aire a 150 °C durante 2 h. El contenido de platino metálico en los catalizadores se varió en el rango del 0.25-1.0% en peso. Previamente a los ensayos de actividad catalítica, los catalizadores se activaron *in situ* mediante reducción térmica bajo una corriente de H<sub>2</sub>/He (10% vol. H<sub>2</sub>, 75 mL<sub>N</sub>/min) a 250 °C durante 2 h.

## 10 EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el comportamiento de los catalizadores en el proceso eliminación selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrógeno sobre catalizadores representativos de la presente invención. El catalizador A se corresponde con un catalizador 1% peso Pt/SAA (28% peso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) preparado según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

15 Este ejemplo además ilustra el comportamiento comparativo frente a alguno de los catalizadores más activos pertenecientes al estado del arte descritos para la eliminación de NO<sub>x</sub> con hidrógeno: 2.7% peso Pt /H-ZSM-5 (catalizador B) y 1% peso Pt/MgO-CeO<sub>2</sub> (50% peso MgO) (catalizador C).

Los catalizadores se ensayaron en la reacción de reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrógeno en un reactor de lecho fijo. La alimentación del reactor consiste en una mezcla de 500 ppm de NO<sub>x</sub>, 1.25% vol H<sub>2</sub>, 12% vol O<sub>2</sub>, 5,6 % vol CO<sub>2</sub>, 300 ppm CO, 3,4% vol H<sub>2</sub>O e inerte (balance) que simula la composición de un escape de motor diésel. Se midió la actividad en el intervalo entre 50 y 300 °C con una velocidad espacial (GHSV, *Gas hourly space velocity*) de 50.000 h<sup>-1</sup>.

25 Los datos de actividad SCR-H<sub>2</sub> se han calculado de acuerdo a los siguientes parámetros:

$$\text{Conversión de NO}_x (\%) : X_{\text{NO}_x} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}_x]_{\text{salida reactor}}}{[\text{NO}_x]_{\text{entrada reactor}}} \cdot 100$$

30

$$\text{Selectividad a N}_2 (\%) : S_{\text{N}_2} = \frac{2 \cdot ([\text{N}_2]_{\text{salida reactor}})}{[\text{NO}_x]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}_x]_{\text{salida reactor}}} \cdot 100$$

$$\text{Rendimiento a N}_2 (\%) : R_{\text{N}_2} = \frac{X_{\text{NO}_x} \cdot S_{\text{N}_2}}{100}$$

35

La tabla 1 presenta los resultados comparativos del proceso de reducción de NO<sub>x</sub> con hidrógeno usando el catalizador representativo de la presente invención frente a los catalizadores activos seleccionados del estado del arte reivindicados como muy  
5 activos para la reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrógeno.

Tabla 1. Resultados de los ensayos comparativos de reducción de NO<sub>x</sub> con hidrógeno

Catalizador	Temperatura (°C) rendimiento máximo de eliminación de NO <sub>x</sub> a N <sub>2</sub>	Rendimiento máximo reducción de NO <sub>x</sub> a N <sub>2</sub> (%)
A	150	50
B	200	38
C	165	17

10 Los ensayos comparativos de actividad pusieron de manifiesto el mejor rendimiento en la eliminación de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> del catalizador representativo de la presente invención respecto a las formulaciones de catalizadores descritas como las más activas en la eliminación de NO<sub>x</sub> en el estado del arte. También, la temperatura a la que se logra el máximo en el rendimiento de eliminación de NO<sub>x</sub> es mucho menor en la correspondiente  
15 a los catalizadores comparativos del estado del arte lo que lo hace ventajoso para su aplicación en la eliminación de NO<sub>x</sub> procedentes de vehículos con motorización diésel.

### EJEMPLO 3

Este ejemplo es ilustrativo del efecto de la concentración de Pt sobre el rendimiento en  
20 la eliminación de NO<sub>x</sub> hacia N<sub>2</sub> con hidrógeno de los catalizadores utilizados en el proceso de la presente invención. Se prepararon catalizadores de Pt soportados sobre sílice-alúmina amorfa (28% peso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de acuerdo al ejemplo 1 con concentraciones de Pt comprendidas entre 0.025 y 1% en peso. Los catalizadores se ensayaron en la reacción de reducción selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrógeno utilizando el sistema y  
25 condiciones de ensayo descritas en el ejemplo anterior. Los resultados de los ensayos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados ensayos comparativos de reducción de NO<sub>x</sub> con hidrógeno sobre catalizadores descritos en el proceso de la presente invención con diferente carga de Pt.

30

% peso de Pt	Temperatura (°C) rendimiento máximo de reducción de NO <sub>x</sub> a N <sub>2</sub>	Rendimiento reducción de NO <sub>x</sub> a N <sub>2</sub> (%)
0.025	162	59
0.050	140	73
0.015	140	51
1	150	50

Los ensayos comparativos de actividad muestran la influencia que tiene la concentración de Pt sobre el rendimiento de los catalizadores para la reducción de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> y la temperatura a la que éstos alcanzan el máximo. Como se deriva de la Tabla 2, se observa que no existe una relación directa entre la carga de Pt y el rendimiento en la reducción de NO<sub>x</sub> a nitrógeno de los catalizadores. Se observa que el rendimiento a N<sub>2</sub> se favorece con contenidos bajos de Pt y aumenta significativamente en la muestra con contenido en Pt igual a 0.050 % peso.

#### 10 EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra el comportamiento de los catalizadores en el proceso eliminación selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrógeno sobre un catalizador representativo del proceso descrito en la presente invención (0.05% peso de Pt sobre sílice-alumina amorfa (28% peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en diferentes composiciones gaseosas típicas de escapes procedentes de vehículos con motorización diésel. La composición y condiciones de ensayo en esos 4 puntos representativos de emisión del motor diésel se encuentran resumidas en la tabla 3.

20 Tabla 3. Condiciones de los experimentos de reducción de NO<sub>x</sub> con H<sub>2</sub> simulando diferentes composiciones gaseosas típicas de vehículos con motorización diésel

Ensayo	GHSV (h <sup>-1</sup> )	[NO <sub>x</sub> ] (ppm)	[O <sub>2</sub> ] (% vol.)	[CO <sub>2</sub> ] (% vol.)	[CO] (ppm)	[H <sub>2</sub> O] (% vol.)	[N <sub>2</sub> ] (% vol.)
1	50000	1750	9,85	7,2	187	3,4	Balance
2	26300	1680	10,40	6,8	400	3,4	Balance
3	37150	1900	8,10	8,4	600	3,4	Balance
4	17800	1050	14,83	4,0	300	3,4	Balance

La tabla 4 recopila los datos de rendimiento en la reducción de  $\text{NO}_x$  hacia  $\text{N}_2$  sobre un catalizador representativo del proceso descrito en la presente invención. Conforme a los resultados presentados en la tabla 4 resulta evidente que el catalizador representativo del proceso descrito en la invención presenta un rendimiento muy elevado y estable en la reducción de  $\text{NO}_x$  hacia  $\text{N}_2$  en diferentes condiciones representativas de escapes procedente de motorizaciones diésel. Este resultado resulta ventajoso sobre los sistemas catalíticos publicados en el estado del arte ya que ninguno de los catalizadores reportados en el estado del arte como activos para la reducción de  $\text{NO}_x$  hacia  $\text{N}_2$  se ha ensayado en condiciones representativas de escapes de motorizaciones diésel, sólo han sido ensayados a nivel de laboratorio sobre mezclas  $\text{NO}_x/\text{O}_2$  o como mucho mezclas  $\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  en concentraciones alejadas a los niveles encontrados en los escapes reales.

**Tabla 4.** Resultados de los ensayos de reducción de  $\text{NO}_x$  con hidrógeno simulando diferentes composiciones gaseosas típicas de vehículos con motorización diésel sobre catalizadores descritos en el proceso de la presente invención

Ensayo	Rendimiento reducción $\text{NO}_x$ a $\text{N}_2$ (%)
1	65
2	58
3	60
4	58

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) a nitrógeno en presencia de oxígeno que comprende el uso de hidrógeno como agente reductor y un catalizador activo y selectivo basado en platino (Pt) soportado sobre sílice-alúmina amorfa, caracterizado porque el contenido de Pt en el catalizador está en el intervalo comprendido entre el 0,001% y el 0,99% en peso y porque el contenido en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en el soporte sílice-alúmina amorfa está en el intervalo comprendido entre el 5 y el 40% en peso.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el contenido de Pt en el catalizador está en el intervalo preferido comprendido entre el 0,001 y el 0,75% en peso.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque el Pt está depositado mediante impregnación, precipitación-depósito, intercambio iónico o microemulsión.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el soporte sílice-alúmina amorfa está en el intervalo preferido comprendido entre el 10 y el 30% en peso.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la sílice-alúmina amorfa tiene un área específica comprendida entre 100 y 400  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque la sílice-alúmina amorfa tiene un área específica comprendida en el intervalo preferido entre 125 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la sílice-alúmina amorfa está preparada mediante coprecipitación química, evaporación, reacción en estado sólido, combustión, sol-gel o métodos hidrotermales/solvotermiales.
8. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el catalizador de Pt sobre sílice-alúmina amorfa está depositado sobre un sustrato conformado con resistencia térmica seleccionado entre metal, SiC, óxido de aluminio, óxido de circonio, cordierita o mezclas de los anteriores.

9. Procedimiento según la reivindicación 8 caracterizado porque el catalizador se deposita sobre el sustrato en cantidades comprendidas entre 0.05 hasta 1 g/cm<sup>2</sup>.
- 5 10. Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado porque el catalizador está depositado en el sustrato mediante inmersión- evaporación, recubrimiento por inmersión, coprecipitación-depósito, coprecipitación, pulverización o electropulverización.
- 10 11. Procedimiento, según la reivindicación 1 caracterizado porque los óxidos de nitrógeno provienen de corrientes gaseosas de combustión de aplicaciones móviles o estacionarias.
- 15 12. Procedimiento, según la reivindicación 11 caracterizado porque la corriente de combustión procede de motorizaciones diésel.
13. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la reducción selectiva de los NO<sub>x</sub> se realiza a temperaturas comprendidas entre 50 y 300 °C.
- 20 14. Procedimiento según la reivindicación 13 caracterizado porque la reducción selectiva de los NO<sub>x</sub> se realiza a temperaturas comprendidas entre 100 y 250 °C .
- 25 15. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la reducción selectiva de los NO<sub>x</sub> se realiza con relaciones H<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>(mol/mol) comprendidas en el intervalo comprendido entre 25 y 1.
- 30 16. Procedimiento según la reivindicación 15 caracterizado porque la reducción selectiva de los NO<sub>x</sub> se realiza con relaciones H<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> (mol/mol) comprendidas preferiblemente en el intervalo comprendido entre 20 y 4.
- 35 17. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la reducción selectiva de los NO<sub>x</sub> se realiza con velocidades espaciales de paso (volumen corriente gaseosa/volumen catalizador) comprendidas entre 10.000 y 100.000 h<sup>-1</sup>.
18. Procedimiento según la reivindicación 17 caracterizado porque la reducción selectiva de los NO<sub>x</sub> se realiza con velocidades espaciales de paso comprendidas preferiblemente en el intervalo comprendido entre 25.000 y 75.000 h<sup>-1</sup>.

19. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el contenido de Pt en el catalizador es de 0,050% en peso y el contenido en alúmina en el soporte de sílice-alúmina amorfa es del 28% en peso.