



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 375**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07857007 .4**
96 Fecha de presentación : **20.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2111287**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.10.2009**

54 Título: **Utilización de soluciones acuosas de formiato de guanidinio para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en los gases de escape de vehículos automóviles.**

30 Prioridad: **23.12.2006 DE 10 2006 061 377**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2011

73 Titular/es: **ALZCHEM TROSTBERG GmbH**
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE

72 Inventor/es: **Hammer, Benedikt;**
Krimmer, Hans-Peter;
Schulz, Bernd y
Jacob, Eberhard

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 361 375 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

Utilización de soluciones acuosas de formiato de guanidinio para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en los gases de escape de vehículos automóviles

Memoria descriptiva

5 El presente invento se refiere a la utilización de soluciones acuosas de formiato de guanidinio para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en los gases de escape de vehículos automóviles, produciéndose amoníaco a partir de las correspondientes soluciones de formiato de guanidinio mediante evaporación y descomposición catalítica, y sirviendo éste como agente reductor para la subsiguiente reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno.

10 De acuerdo con el estado de la técnica, en el caso de la reducción catalítica selectiva de gases de escape de vehículos automóviles, sirve como agente reductor el amoníaco (NH₃), que es introducido delante de un catalizador SCR especial o delante de un conjunto integrado en un silenciador, de módulos de catalizadores SCR atravesables en paralelo, en la conducción de gases de escape de instalaciones de combustión y de motores de combustión interna, en particular las de los
15 motores de combustión interna de vehículos automóviles, y que en los catalizadores SCR da lugar a la reducción de los óxidos de nitrógeno contenidos en el gas de escape. SCR significa el acrónimo de "Selective Catalytic Reduction" (reducción catalítica selectiva) de óxidos de nitrógeno (NO_x) en presencia de oxígeno.

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

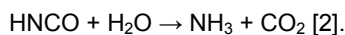
25 En el caso de los vehículos industriales, se ha impuesto la utilización, como sustancia precursora de amoníaco, de una solución eutéctica acuosa de urea en agua (AdBlue™) con un contenido de 32,5 % en peso de urea, un punto de congelación de -11 °C y un potencial de formación de amoníaco de 0,2 kg/kg.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

El amoníaco necesario para la reducción catalítica de los NO_x se forma en el caso de la descomposición térmica de la urea. Para esto son relevantes las siguientes reacciones: la urea no se puede evaporar, sino que se descompone al calentarla primordialmente en ácido isocianico (HNCO) y amoníaco (NH₃) según la ecuación [1].



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

40 El ácido isocianico (HNCO) es hidrolizado en presencia de agua (H₂O) para dar amoníaco (NH₃) y dióxido de carbono (CO₂) según la ecuación [2].



45 La reacción [2] se efectúa muy lentamente en la fase gaseosa. Ella transcurre, por el contrario, muy rápidamente en presencia de catalizadores de óxidos de metales y/o de zeolitas, algo más lentamente en presencia de los catalizadores de óxidos de metales, fuertemente ácidos debido a su contenido de WO₃, tales como los catalizadores SCR, que están constituidos sobre la base de un óxido mixto de óxido de vanadio, óxido de wolframio y óxido de titanio.

50 En el caso de las aplicaciones conocidas en relación con vehículos automóviles, de sistemas de catalizadores SCR y de urea, por regla general se aprovecha el gas de escape del motor, mediando aprovechamiento de su contenido de calor, para la descomposición térmica de la urea según la reacción [1]. En principio, la reacción [1] ya puede transcurrir delante del catalizador SCR, mientras que la reacción [2] tiene que ser acelerada catalíticamente. En principio, las reacciones [1] y

[2] pueden transcurrir también en presencia del catalizador SCR, cuya actividad para la SCR es disminuida de esta manera.

5 Para los países situados en un clima frío, es ventajoso poder utilizar una sustancia precursora de amoníaco que sea segura contra la congelación. Mediante una adición de formiato de amonio a la solución de urea en agua se puede reducir manifiestamente el punto de congelación. De esta manera se vuelven innecesarias unas calefacciones adicionales y en el caso de los costes de fabricación y logística se alcanzan unos considerables ahorros. Una solución de 26,2 % de formiato de amonio y 20,1 % de urea en agua posee un punto de congelación de -30 °C y está disponible comercialmente bajo la denominación Denoxium-30 y puede reemplazar ventajosamente en la estación fría del año al AdBlue™ (SAE technical papers 2005-01-1856).

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

20 En el documento de solicitud de patente europea EP 487 886 A1 se propone un procedimiento para la descomposición cuantitativa de una solución acuosa de urea en agua mediante hidrólisis para dar amoníaco (NH₃) y dióxido de carbono (CO₂) en un intervalo de temperaturas de 160 a 550 °C, en el que como resultado se evita la formación del indeseado ácido isociánico y de sus productos consiguientes sólidos. En el caso de este conocido método se atomiza la solución de urea primeramente por medio de una boquilla sobre un evaporador/catalizador, que se encuentra dentro o fuera del gas de escape. Los productos gaseosos resultantes en este caso son conducidos para el tratamiento posterior a través de un catalizador de hidrólisis, con el fin de conseguir una formación cuantitativa de amoníaco.

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

30 A partir del documento de patente de los EE.UU. US 6051040 se conoce la utilización de p.ej. formiato de amonio, guanidina o carbonato de guanidina para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en los gases de escape.

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

40 Por lo tanto, el presente invento se basó en la misión de poner a disposición unas adecuadas sustancias precursoras de amoníaco, que no tengan las mencionadas desventajas correspondientemente al estado de la técnica, sino que hagan posible una producción técnicamente sencilla de amoníaco para la disminución de los NO_x según el procedimiento de SCR y no formen ningún producto secundario indeseado al efectuarse la descomposición.

45 El problema planteado por esta misión se resuelve conforme al invento mediante el recurso de que se emplean unas soluciones acuosas de formiato de guanidinio para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en los gases de escape de vehículos automóviles. De manera preferida conforme al invento, las soluciones acuosas de formiato de guanidinio se emplean eventualmente en combinación con urea y/o amoníaco y/o sales de amonio.

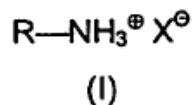
50 En efecto, se ha mostrado sorprendentemente que el formiato de guanidinio empleado conforme al invento, tiene un potencial de formación de amoníaco más alto que el del estado de la

técnica. Además de esto, las correspondientes soluciones acuosas de formiato de guanidinio se pueden evaporar técnicamente de un modo sencillo y sin la formación de unos productos sólidos de descomposición, que podrían conducir posiblemente a incrustaciones y obstrucciones en el sistema de gases de escape.

5 Para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en unos gases de escape, que contienen eventualmente oxígeno, de vehículos automóviles, conforme al invento se emplean unas soluciones acuosas de formiato de guanidinio, que tienen de manera preferida un contenido de materiales sólidos (contenido de formiato de guanidinio) de 5 a 85 % en peso, en particular de 30 a 80 % en peso, de manera preferida de 55 a 60 % en peso, y eventualmente se combinan con urea y/o amoníaco o respectivamente con unas sales de amonio. Las relaciones de mezclado del formiato de guanidinio con urea así como con amoníaco o respectivamente con unas sales de amonio se pueden hacer variar dentro de amplios límites, pero se ha acreditado como especialmente ventajoso que la mezcla de formiato de guanidinio y de urea posea un contenido de formiato de guanidinio de 5 a 60 % en peso y un contenido de urea de 5 a 35 % en peso, en particular de 10 a 30 % en peso. Por lo demás, unas mezclas de formiato de guanidinio y de amoníaco o respectivamente de sales de amonio con un contenido de formiato de guanidinio de 5 a 60 % en peso y de amoníaco o respectivamente de una sal de amonio de 5 a 40 % en peso, en particular de 10 a 35 % en peso, se han de considerar como preferidas.

20 Las soluciones acuosas empleadas conforme al invento tienen en particular un contenido de agua de ≥ 5 % en peso, de manera preferida de ≥ 10 % en peso, referido al peso total de las soluciones. De manera preferida, el agua es el disolvente único o por lo menos el principal con una proporción de ≥ 50 % en peso, de manera preferida de ≥ 80 % en peso, y de manera aún más preferida de ≥ 90 % en peso, referida al peso total de los disolventes en la solución.

25 Como sales de amonio se han acreditado en este caso, sobre todo, unos compuestos de la fórmula general (I)



en la que

R significa H, NH₂, alquilo de C₁-C₁₂,

X significa acetato, carbonato, cianato, formiato, hidróxido, metilato y oxalato.

30 Se ha de considerar como esencial para el invento el hecho de que las soluciones acuosas de formiato de guanidinio así como eventualmente los otros componentes adicionales se someten a una descomposición catalítica para dar amoníaco en el intervalo preferido de temperaturas de 150 a 350 °C, formándose como otros componentes adicionales dióxido de carbono así como eventualmente monóxido de carbono. Esta descomposición de formiato de guanidinio para dar amoníaco se lleva a cabo de manera preferida en presencia de unos revestimientos catalíticamente activos, no activos en oxidaciones, a base de unos óxidos, que se escogen entre el conjunto que se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio y dióxido de silicio así como de sus mezclas, o/y zeolitas estables hidrotérmicamente, que han sido sometidas total o parcialmente a un intercambio de metales, en particular zeolitas de hierro del tipo ZSM 5 o BEA. Como metales entran en cuestión en este contexto en particular los elementos de los grupos secundarios, y de manera preferida hierro o cobre. El correspondiente material de zeolita de Fe se produce según métodos conocidos tales como p.ej. el método de intercambio en estado sólido (en inglés "solid state exchange") por ejemplo con FeCl₂, a continuación se aplica en forma de una suspensión espesa (en inglés "slurry") sobre el substrato (tal como p.ej. un cuerpo monolítico de cordierita), y se seca o respectivamente se calcina a unas temperaturas más altas (de aproximadamente 500 °C).

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

50 Alternativamente, la descomposición catalítica de las soluciones de formiato de guanidinio o respectivamente de los componentes restantes se puede efectuar también para dar amoníaco y dióxido de carbono, empleándose unos revestimientos catalíticamente activos a base de unos óxidos,

que se escogen entre el conjunto que se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio y dióxido de silicio así como de sus mezclas, o/y unas zeolitas, que son estables hidrotérmicamente, y que han sido sometidas total o parcialmente a un intercambio de metales, que se han impregnado con oro y/o paladio como componentes activos en oxidación. Los correspondientes catalizadores con paladio y/u oro como componentes activos tienen de manera preferida un contenido de metales nobles de 0,001 a 2 % en peso, en particular de 0,01 a 1 % en peso. Con ayuda de tales catalizadores de oxidación es posible evitar la formación indeseada de monóxido de carbono como producto secundario en el caso de la descomposición de la sal de guanidina ya al realizar la producción del amoníaco.

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

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

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

Un objeto adicional del presente invento son unas composiciones acuosas, que se componen de formiato de guanidinio con una concentración de 30 a 80 % en peso, eventualmente en combinación con urea y/o amoníaco o respectivamente con sales de amonio y agua como el resto, como agente para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en los gases de escape de vehículos automóviles. De manera preferida, las mezclas de formiato de guanidinio y urea tienen un contenido de formiato de guanidinio de 30 a 60 % en peso y un contenido de urea de 5 a 35 % en peso. Las mezclas de formiato de guanidinio con amoníaco o respectivamente con sales de amonio poseen de manera preferida un contenido de formiato de guanidinio de 30 a 60 % en peso, y un contenido de amoníaco o respectivamente de sales de amonio de 5 a 40 % en peso.

Con ayuda de las soluciones acuosas de formiato de guanidinio, propuestas conforme al invento, es posible conseguir una reducción (disminución) en aproximadamente un 90 % de los óxidos de nitrógeno en los gases de escape de vehículos automóviles. Además, con las soluciones de formiato de guanidinio, propuestas conforme al invento, es posible conseguir un aumento del potencial de formación de amoníaco de desde 0,2 kg, correspondientemente al estado de la técnica, hasta 0,4 kg de amoníaco por litro de la sal de guanidina, con una simultánea resistencia frente a las condiciones atmosféricas en invierno (punto de congelación por debajo de -25 °C). Finalmente, también se disminuye manifiestamente el peligro de corrosión de las soluciones de formiato de guanidinio empleadas conforme al invento en comparación con unas soluciones que contienen formiato de amonio.

Los siguientes Ejemplos deben de ilustrar el invento más detalladamente.

Ejemplos

Ejemplo 1

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

Un motor 1 de un coche de turismo produce una corriente de gases de escape de 200 Nm³/h (Nm³ = m³ en condiciones normales) que es conducida pasando por el tubo intermedio 2 a través de un catalizador de oxidación de platino 3 y de un filtro de partículas 4 dentro del tubo intermedio 6 para gases de escape. La composición de los gases de escape, medida con el analizador de gases FTIR (de infrarrojos con transformada de Fourier) 5, en el tubo intermedio 6 es de: 150 ppm (partes por

millón) de monóxido de nitrógeno, NO; 150 ppm de dióxido de nitrógeno, NO₂; 7 % de dióxido de carbono, CO₂; 8 % de vapor de agua, 10 ppm de monóxido de carbono, CO.

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

20 La mezcla resultante de amoníaco, dióxido de carbono, monóxido de carbono y vapor de agua se conduce a través del tubo de aportación 16 dentro del tubo intermedio 6 para gases de escape, corriente arriba de un catalizador SCR 18 a 300 °C dentro del gas de escape (200 Nm³/h), que ha sido tratado previamente con el catalizador 3 y con el filtro 4, del motor 1 del coche de turismo. La dosificación de la solución de GF 8 se regula con la bomba dosificadora a presión 9 de tal manera que con el analizador de gases FTIR 17 se pueda medir una concentración de amoníaco de 270 ppm.
 25 En este caso, se efectúa simultáneamente un aumento de la concentración de CO en un 90 % hasta 100 ppm mediante la descomposición de la porción de formiato de la solución de GF 8. El aumento del contenido de CO₂ y de vapor de agua debido a la evaporación y la descomposición de la solución de GF 8, es, conforme a lo esperado, pequeño y casi no medible. La hidrólisis catalítica del GF es completa, ya que con el analizador de gases 17 no se puede detectar nada de ácido isociánico, HNCO, y no se pueden comprobar deposiciones algunas de urea ni de sus productos de descomposición.

30 Corriente abajo del catalizador SCR 18, con el analizador de gases FTIR 19 se mide una reducción de la concentración de NO y NO₂ en un 90 % hasta 30 ppm. En este caso, tiene lugar una reacción completa del amoníaco, NH₃, con NO y NO₂ para dar nitrógeno, N₂. La concentración del amoníaco detrás del catalizador SCR 19 es < 2 ppm.
 35

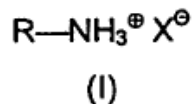
Los analizadores de gases FTIR 5, 17 y 19 hacen posible un análisis simultáneo en los gases de escape de los componentes NO, NO₂, CO, CO₂, H₂O, amoníaco, NH₃ y ácido isociánico, HNCO.

Ejemplo 2

40 Se trabaja de una manera análoga al Ejemplo 1, pero el catalizador de dióxido de titanio 14 se reemplaza por un catalizador de óxido de paladio y dióxido de titanio, habiendo sido impregnado el dióxido de titanio con una solución acuosa de Pd(NO₃)₂ de tal manera que, después de la desecación y de la calcinación (durante 5 horas a 500 °C), resulta un catalizador, que contiene 1 % en peso de PdO (= aproximadamente 0,9 % en peso de Pd), y que da lugar a una oxidación parcial del monóxido de carbono. Junto al analizador de gases FTIR 17 no es medible ningún aumento de la concentración
 45 de CO.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de soluciones acuosas de formiato de guanidinio eventualmente en combinación con urea y/o amoníaco o respectivamente con sales de amonio para realizar la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en los gases de escape de vehículos automóviles.
2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque las soluciones acuosas de formiato de guanidinio tienen un contenido de materiales sólidos de 5 a 85 % en peso, en particular de 30 a 80 % en peso.
- 10 3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque las soluciones acuosas contienen unas mezclas de formiato de guanidinio y urea con un contenido de formiato de guanidinio de 5 a 60 % en peso y un contenido de urea de 5 a 35 % en peso.
- 15 4. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque las soluciones acuosas contienen unas mezclas de formiato de guanidinio y de amoníaco o respectivamente de sales de amonio con un contenido de formiato de guanidinio de 5 a 60 % en peso y de amoníaco o respectivamente de sales de amonio de 5 a 40 % en peso.
5. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque las sales de amonio se componen de los compuestos de la fórmula general (I)



en la que

20 **R** significa H, NH₂, alquilo de C₁-C₁₂,

X significa acetato, carbonato, cianato, formiato, hidróxido, metilato y oxalato.

- 25 6. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el formiato de guanidinio así como eventualmente los otros componentes adicionales son transformados en amoníaco en el interior de los gases de escape en la corriente principal, parcial o secundaria de los gases de escape del vehículo automóvil, o en el exterior de los gases de escape, en una disposición autobárica y calentada por medios ajenos.
- 30 7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque la descomposición catalítica del formiato de guanidinio así como eventualmente de los otros componentes adicionales para dar amoníaco, dióxido de carbono y eventualmente monóxido de carbono se lleva a cabo en presencia de unos revestimientos catalíticamente activos, no activos en oxidación, que se escogen entre el conjunto que se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio y dióxido de silicio o respectivamente de sus mezclas, y de unas zeolitas hidrotérmicamente estables, que han sido sometidas total o parcialmente a un intercambio de metales.
- 35 8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque para realizar la descomposición catalítica del formiato de guanidinio o respectivamente de los demás componentes para dar amoníaco y dióxido de carbono se emplean unos revestimientos catalíticamente activos a base de unos óxidos, que se escogen entre el conjunto que se compone de dióxido de titanio, óxido de aluminio así como dióxido de silicio, unas zeolitas metálicas hidrotérmicamente estables y sus mezclas, que se han impregnado con oro y/o paladio como componentes activos en oxidación.
- 40 9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque para la descomposición catalítica del formiato de guanidinio así como eventualmente de los otros componentes adicionales se emplea un revestimiento catalítico con paladio y/u oro como componentes activos, con un contenido de metales nobles de 0,001 a 2 % en peso.
- 45 10. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizada porque se emplea un catalizador que se compone de dos segmentos, conteniendo el primer segmento unos revestimientos no activos en oxidación y el segundo segmento unos revestimientos activos en oxidación.

11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque de 5 a 90 % en volumen del catalizador se componen de unos revestimientos no activos en oxidación y de 10 a 95 % en volumen de unos revestimientos activos en oxidación.
- 5 12. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizada porque la descomposición catalítica se lleva a cabo en presencia de dos catalizadores dispuestos uno tras otro, componiéndose el primer catalizador de unos revestimientos no activos en oxidación y el segundo catalizador de unos revestimientos activos en oxidación.
- 10 13. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque la descomposición catalítica de las soluciones de formiato de guanidinio se lleva a cabo a 150 hasta 350 °C.
- 15 14. Composiciones acuosas que se componen de formiato de guanidinio en una concentración de 30 a 80 % en peso, eventualmente en combinación con urea y/o amoníaco o respectivamente con unas sales de amonio y agua como el resto, como agente para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en los gases de escape de vehículos automóviles.
- 20 15. Composiciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 14, que se componen de formiato de guanidinio en una concentración de 30 a 60 % en peso y de urea en una concentración de 5 a 35 % en peso y agua como el resto, como agente para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en los gases de escape de vehículos automóviles.
16. Composiciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, que se componen de formiato de guanidinio en una concentración de 30 a 60 % en peso y de amoníaco o respectivamente de unas sales de amonio en una concentración de 5 a 40 % en peso y agua como el resto, como agente para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco en los gases de escape de vehículos automóviles.

Figura 1

