

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI 0712461-9 A2



(22) Data de Depósito: 04/05/2007  
(43) Data da Publicação: 31/07/2012  
(RPI 2169)

(51) Int.CI.:  
B01D 53/94

(54) Título: CATALISADOR PARA A REDUÇÃO DE GASES POLUENTES CONTENDO NITROGÉNIO DO GÁS DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL

(30) Prioridade Unionista: 31/05/2006 EP 06 011148,  
31/05/2006 EP 06 011149

(73) Titular(es): Umicore AG & Co. KG

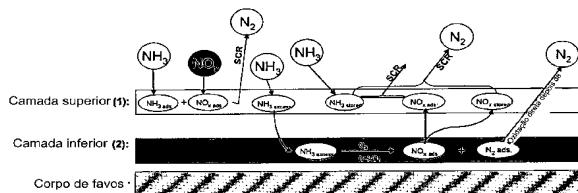
(72) Inventor(es): Lothar Müssmann, Nicola Soeger, Ralf Sesselmann, Thomas Kreuzer, Wolfgang Schneider, Yvonne Demel

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007003922 de  
04/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/137675 de  
06/12/2007

(57) Resumo: CATALISADOR PARA A REDUÇÃO DE GASES POLUENTES CONTENDO NITROGÉNIO DO GÁS DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL. A presente invenção refere-se a sistemas de purificação de gás de escape para a redução dos áxidos nitrosos no gás de escape pobre de motores de combustão interna através de redução catalítica seletiva por meio de amoníaco, ocorrem, devido à dosagem excessiva do amoníaco, e missões não desejadas de amoníaco não usado. Estas emissões podem ser reduzidas com catalisadores de bloqueio de amoníaco. Em caso ideal, estes catalisadores oxidam o amoníaco para nitrogênio e água. Estes requerem espaço construtivo adicional no sistema de purificação de gás de escape que eventualmente precisa ser retirado do espaço construtivo previsto para o catalisador principal SCR. Além disso, no uso de tais catalisadores de bloqueio de amoníaco pode ocorrer oxidação excessiva do amoníaco para áxidos nitrosos. A fim de evitar estas desvantagens é sugerido um catalisador para a remoção de gases poluentes contendo nitrogênio de gás de escape de motores Diesel contendo duas camadas sobrepostas. A camada inferior contém um catalisador de oxidação, a camada superior é capaz de armazenar pelo menos 20 mililitros de amoníaco por grama de material de catalisador. Este catalisador mostra um escape de amoníaco diminuído com boas conversões SOR na faixa de temperatura baixa, e pode ser usado como catalisador SCR com escape de amoníaco reduzido ou como catalisador de bloqueio de amoníaco.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CATALISADOR PARA A REDUÇÃO DE GASES POLUENTES CONTENDO NITROGÊNIO DO GÁS DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL".

A presente invenção refere-se à remoção de gases poluentes contendo nitrogênio do gás de escape de motores de combustão interna operados com uma mistura pobre de ar e combustível (os chamados "motores pobres"), em especial, do gás de escape de motores Diesel.

As emissões contidas no gás de escape de um automóvel que é operado com um motor pobre podem ser distinguidas em dois grupos. O termo emissões primárias denomina gases poluentes que se formam diretamente em virtude do processo de combustão do combustível no motor e que já existem antes da passagem pelos sistemas de purificação de gás de escape na chamada emissão crua. Emissões secundárias são aqueles gases poluentes que podem surgir como produtos secundários no sistema de purificação do gás de escape.

O gás de escape de motores pobres contém, além das emissões primárias comuns monóxido de carbono CO, hidrocarbonetos HC e óxidos nitrosos NOx, um teor de oxigênio relativamente alto de até 15% em volume. O monóxido de carbono e os hidrocarbonetos podem facilmente ser neutralizados por meio de oxidação. A redução dos óxidos nitrosos para nitrogênio é bastante mais difícil por causa do alto teor de oxigênio.

Um processo conhecido para a remoção de óxido nitroso de gases de escape na presença de oxigênio é o processo da redução catalítica seletiva (processo SCR: *Selective Catalytic Reduction*) por meio de amoníaco em um catalisador apropriado, brevemente denominado de catalisador SCR.

No caso distingue-se entre o processo SCR "ativo" e "passivo", dependendo da concepção do motor e da construção do sistema de gás de escape, sendo que em processos SCR "passivos" são usadas no sistema de purificação de gás de escape emissões secundárias de amoníaco, geradas de modo dirigido como agentes de reação para a remoção do nitrogênio.

A patente US 6 345 496 B1 descreve um processo para a purifi-

cação de gases de escape de motores, onde repetidas vezes são reguladas alternadamente razões de ar e combustível pobres de gordas, e o gás de escape assim produzido é conduzido através de um sistema de purificação de gás de escape que no lado do fluxo chegando compreende um catalisador, que converte o  $\text{NO}_x$  para o  $\text{NH}_3$  somente sob condições do gás de escape gordas, ao passo que no lado de saída está disposto um outro catalisador que no pobre absorve ou armazena o  $\text{NO}_x$ , liberando o no gordo, de modo que possa reagir com o  $\text{NH}_3$  gerado pelo catalisador de entrada para se tornar nitrogênio. Como alternativa, de acordo com a US 6 345 496 B1, pode estar disposto no lado de saída um catalisador de adsorção de  $\text{NH}_3$  e um catalisador de oxidação, que no gordo armazena o  $\text{NH}_3$ , dessorvendo o no magro e o oxida com óxidos nitrosos ou oxigênio para nitrogênio e água.

Também na patente WO 2005/064130 é revelado um sistema de purificação de gás de escape que compreende um primeiro catalisador no lado de entrada que durante a fase gorda gera  $\text{NH}_3$  de componentes do gás de escape. Em um segundo catalisador, disposto depois do primeiro, temporariamente é armazenado  $\text{NH}_3$ . Os óxidos nitrosos contidos no gás de escape na fase pobre são convertidos com o amoníaco armazenado. O sistema de purificação de gás de escape contém, além disso, um terceiro catalisador contendo metal nobre que contém no mínimo platina, paládio ou ródio em materiais de suporte, sendo que os materiais de suporte são capazes de armazenar amoníaco na fase gorda, removido o novamente na fase pobre.

Na patente WO 2005/099873 A1 é reivindicado um processo para a remoção de óxidos nitrosos do gás de escape de motores pobres na operação cíclica gorda/pobre que é composto pelos passos parciais armazenamento de  $\text{NO}_x$  em um componente de armazenamento de  $\text{NO}_x$  no gás de escape pobre, conversão *in situ* de  $\text{NO}_x$  armazenado para  $\text{NH}_3$  no gás de escape gordo, armazenamento de  $\text{NH}_3$  em pelo menos um componente de armazenamento de  $\text{NH}_3$  e conversão de  $\text{NH}_3$  com  $\text{NO}_x$  em condições gás de escape pobre, sendo que a primeira e a última reação parcial ocorrem, pelo menos temporariamente e/ou parcialmente simultaneamente e/ou paralelamente. Para a execução do processo é exigido um sistema de catalisador

integrado que contém pelo menos um componente de armazenamento de  $\text{NO}_x$ , um componente de geração de  $\text{NH}_3$ , um componente de armazenamento de  $\text{NH}_3$  e um componente de SCR.

O uso destes processos de SCR "passivos" é restrito a veículos 5 onde a geração motriz de condições ("gordas") de gás de escape se torna possível sem dispêndio maior. Isto refere-se a motores a gasolina com injeção direta.

Motores Diesel, em contrapartida, não podem ser operados sem 10 problemas com uma mistura de ar e combustível subestequiométrica ("gorda"). A geração de condições de gás de escape redutoras precisa ocorrer através de medidas não motrizes, tais como a injeção posterior de combustível no sistema de gás de escape. Isto produz problemas para a observação 15 dos valores limites do gás de escape HC, exotermias em catalisadores conectados depois, sua fadiga térmica prematura e, não por último, um aumento expressivo do consumo de combustível. Portanto, para a remoção do nitrogênio do gás de escape de motores Diesel, processos SCR (*Selective Catalytic Reduction*) "ativos" estão no centro das atenções de desenvolvimento e aplicação.

Em processos SCR "ativos", o agente de redução é dosado no 20 sistema de gás de escape a partir de um tanque adicional levado junto, por meio de um bocal de injeção. Como tal também pode ser usada, no lugar de amoníaco, um composto que facilmente pode ser decomposto para virar amoníaco, como por exemplo, uréia. O amoníaco precisa ser adicionado ao gás de escape pelo menos na relação estequiométrica com os óxidos nitrosos. 25

Através de uma dosagem em excesso de 10 a 20% do amoníaco, a conversão dos óxidos nitrosos usualmente pode ser melhorada, fato este que, porém, aumenta drasticamente o risco de emissões secundárias maiores, em especial devido a um escape maior de amoníaco. Uma vez que 30 o amoníaco já em baixas concentrações é um gás de cheiro penetrante, na prática o objetivo é minimizar o escape de amoníaco. A razão molar do amoníaco para os óxidos nitrosos no gás de escape usualmente é marcada

com alfa:

$$\alpha = \frac{c(NH_3)}{c(NOx)}$$

Em motores de combustão interna em automóveis, a dosagem precisa do amoníaco causa grandes dificuldades por causa das condições operacionais oscilantes dos automóveis, e em parte produz escapes consideráveis de amoníaco depois do catalisador SCR. Para suprimir o escape de amoníaco, usualmente um catalisador de oxidação é disposto depois do catalisador SCR que tem a tarefa de oxidar o amoníaco de escape para nitrogênio. A seguir, tal catalisador é denominado de catalisador de bloqueio de amoníaco. Como uma medida para a força de oxidação do catalisador é indicada a temperatura de *light-off* de amoníaco  $T_{50}(NH_3)$ . Ela indica em que temperatura de reação a conversão de amoníaco é de 50% na reação de oxidação.

Os catalisadores de bloqueio de amoníaco que estão dispostos atrás de um catalisador SCR para a oxidação de amoníaco de escape, são conhecidos em diversas formas de execução. Assim, a patente DE 39 29 297 C2 (US 5 120 695) descreve tal disposição de catalisador. De acordo com este documento, o catalisador de oxidação é aplicado como revestimento em um segmento no lado de saída do catalisador de redução interno, executado como extrusado pleno em forma de favo, sendo que a região revestida com o catalisador de oxidação é de 20 a 50% de todo o volume de catalisador. O catalisador de oxidação contém como componentes cataliticamente ativos pelo menos um dos metais do grupo de platina, isto é platina, paládio e ródio que são extrusados sobre o óxido de cério, óxido de zircão e óxido de alumínio como materiais de suporte.

De acordo com a patente EP 1 399 246 B1, os metais do grupo de platina também podem ser aplicados diretamente sobre os componentes do catalisador de redução como materiais de suporte por meio de impregnação com fases preliminares solúveis dos metais do grupo de platina.

De acordo com a patente JP 2005 238199, a camada contendo metal nobre de um catalisador de oxidação de amoníaco também pode ser

colocada sob um revestimento de óxido de titânio, óxido de zircão, óxido de silício ou óxido de alumínio e um metal de transição ou um metal alcalino-terrosos raros.

O uso de catalisadores de bloqueio de amoníaco esconde, especialmente em caso de uso de catalisadores de oxidação altamente ativos, o risco de uma oxidação excessiva para óxidos nitrosos. Este processo reduz as taxas de conversão para óxidos nitrosos alcançáveis através do sistema total de catalisador SCR e catalisador de bloqueio. A seletividade do catalisador de bloqueio de amoníaco é portanto uma medida importante para sua qualidade. A seletividade para nitrogênio no sentido deste documento é uma indicação de concentração e é calculada da diferença de todos os componentes de nitrogênio medidos para a quantidade dosada de amoníaco.

$$c(N_2) = 1/2. [c_{\text{dosado}}(NH_3) - c_{\text{saída}}(NH_3) - 2. c_{\text{saída}}(N_2O) - c_{\text{saída}}(NO) - c_{\text{saída}}(NO_2)]$$

Se for necessário um catalisador de bloqueio de amoníaco, então precisa ser colocado à disposição um espaço para mais um catalisador no sistema de purificação de gás de escape. Nisso, o catalisador de bloqueio de amoníaco pode estar disposto em um conversor adicional depois do conversor que contém o catalisador SCR. Estas disposições, porém, não são divulgadas, uma vez que, via de regra, o espaço construtivo para um conversor adicional não é disponível no veículo.

Como alternativa, o catalisador de bloqueio de amoníaco pode ser disposto no mesmo conversor como o catalisador SCR ("catalisador de bloqueio de amoníaco integrado"). Nisso, o volume construtivo necessário para o catalisador de bloqueio de amoníaco é perdido para o volume construtivo disponível para o catalisador SCR.

Por exemplo, dois catalisadores diferentes podem estar dispostos, um atrás do outro, em um conversor. Tal disposição é descrita na patente JP 2005 238195. Na forma de execução lá mostrada, o catalisador de bloqueio de amoníaco ocupa cerca de 40% do volume construtivo. Em virtude disso, apenas cerca de 60% do volume construtivo estão disponíveis para o catalisador SCR. A patente US 2004 020 6069 mostra um método de gerenciamento do calor para um sistema de purificação de gás de escape de

Diesel em caminhões, onde um conversor para a diminuição de óxidos nitrosos por meio de redução catalítica seletiva é parte integrante do sistema de purificação de gás de escape de Diesel. Este conversor contém, além do catalisador principal SCR um catalisador de hidrólise conectado em série 5 antes dele para a liberação de amoníaco de uréia, e um catalisador de bloqueio de amoníaco conectado em série depois dele.

Em uma outra forma de execução do "catalisador de bloqueio de amoníaco integrado", um revestimento contendo o catalisador de bloqueio de amoníaco é aplicado à parte do catalisador SCR orientado fluxo abaixo. A 10 patente WO 02/100520 da titular descreve uma forma de execução, onde um catalisador de oxidação, baseado em metal nobre é aplicado em um catalisador SCR presente como um catalisador pleno monolítico, sendo que somente 1 a 20% do comprimento do catalisador SCR são aproveitados como corpo de suporte para o catalisador de oxidação.

15 Em um sistema SCR "ativo" para a remoção de óxidos nitrosos do gás de escape de motores Diesel, por um lado, há o problema de fornecer um catalisador e condições para uma remoção de óxido nitroso efetiva por meio de redução catalítica seletiva. Por outro lado, o amoníaco eventualmente não completamente convertido não pode ser liberado para o meio 20 ambiente. Um sistema de purificação de gás de escape que solve este problema, deve estar concebido, além disso, de tal maneira que para os catalisadores necessários, por um lado, é necessário o menor espaço construtivo possível, por outro lado, porém, a seletividade do sistema para nitrogênio é o mais alto possível.

25 A presente invenção tem a tarefa de fornecer um catalisador, um sistema de purificação de gás de escape e/ou um método, com cuja ajuda gases poluentes contendo nitrogênio podem ser removidos do gás de escape completamente pobre de motores Diesel por meio do processo SCR: (*Selective Catalytic Reduction*) "ativo", sendo que não importa se o nitrogênio 30 está presente nos gases poluentes em forma oxidada, como em óxidos nitrosos ou em forma reduzida, como amoníaco.

Para a solução de tal tarefa, a patente EP 0 773 057 A1 sugere

um catalisador que contém uma zeólita substituída com platina e cobre (zeólita Pt Cu). Em uma forma de execução especial, este catalisador zeólita de Pt Cu é aplicado em um substrato padrão ("*common substrate*"). Sobre o mesmo é disposto um segundo catalisador contendo uma zeólita, somente 5 substituída com cobre.

De acordo com a presente invenção, esta tarefa é solucionada com a ajuda de um catalisador que contém um corpo de favo e um revestimento consistindo em duas camadas cataliticamente ativas dispostas uma sobre a outra, sendo que a camada inferior diretamente aplicada sobre o 10 corpo de favo contém um catalisador de oxidação, e a camada superior colocada sobre esta, contém um material de armazenamento de amoníaco e possui uma capacidade de armazenamento de amoníaco de no mínimo 200 mililitros de amoníaco por grama de material de catalisador.

Materiais de armazenamento de amoníaco no sentido do presente documento são compostos que contêm sítios ácidos nos quais pode 15 ser ligado amoníaco. O técnico distingue estes em sítios ácidos de Lewis para quimissorção de amoníaco e sítios ácidos de Brönstedt para a quimisorção de amoníaco. Um material de armazenamento de amoníaco em um catalisador de bloqueio de amoníaco de acordo com a presente invenção 20 precisa conter uma parte significante de sítios ácidos de Brönstedt e eventualmente de sítios ácidos de Lewis, para poder garantir uma capacidade de armazenamento de amoníaco suficiente.

A extensão da capacidade de armazenamento de amoníaco de 25 um catalisador pode ser verificada com a ajuda da dessorção programada por temperatura. Neste método padrão para a caracterização de catalisadores heterogêneos, o material a ser caracterizado, depois de remoção por aquecimento de componentes eventualmente absorvidos como por exemplo, água, é carregado com uma quantidade definida de gás de amoníaco. Isto ocorre a temperatura ambiente. Depois, a amostra é aquecida sob gás inerte 30 com uma taxa de aquecimento constante, de modo que o gás de amoníaco antes absorvido pela amostra pode ser determinado quantitativamente com análises apropriadas. Como valor característico para a capacidade de arma-

zenamento de amoníaco do material é obtida uma quantidade de amoníaco em mililitros por grama de material de catalisador, sendo que o termo "material de catalisador" sempre refere-se ao material usado para a caracterização. Este valor característico depende da taxa de aquecimento selecionada.

- 5 Os valores indicados no presente documento sempre referem-se a medições com uma taxa de aquecimento de 4 Kelvin por minuto.

O catalisador de acordo com a presente invenção tem a capacidade de armazenar no mínimo 20 mililitros de amoníaco por grama de material de catalisador na camada superior. Especialmente preferidos são materiais de armazenamento de amoníaco com uma capacidade de armazenamento de amoníaco de 40 a 70 mililitros por grama de material de armazenamento de amoníaco que é típico, por exemplo, para zeólitas substituídos por ferro que também são usados preferencialmente. Estes zeólitas substituídos por ferro usados preferencialmente não somente se destacam por uma ótima capacidade de armazenamento de amoníaco, mas sim, também por uma boa atividade SCR. Através da adição de outros componentes como catalisadores SCR adicionais, materiais de armazenamento de nitrogênio ou de óxidos altamente resistentes a temperaturas para melhorar a estabilidade térmica, pode ser regulada uma capacidade de armazenamento especialmente preferida da camada superior de 25 a 40 mililitros de amoníaco por grama de material de catalisador, onde "material de catalisador" é a mistura de material de armazenamento de amoníaco e as outras matérias.

O catalisador de acordo com a presente invenção contém somente na camada superior quantidades significantes de material de armazenamento de amoníaco. A camada inferior é livre disso. Isto é a melhoria decisiva diante da solução sugerida pela patente EP 0 773 057 A1 que com zeólita de Pt e Cu na camada inferior e zeólita de CU na camada superior possui material de armazenamento de amoníaco em toda a espessura de camada do catalisador. Em tal forma de execução, conforme mostram os experimentos dos inventores (veja o exemplo de comparação 3), a quantidade de total de material de armazenamento de amoníaco no catalisador é tão grande que em caso de oscilações de temperatura na operação dinâmica

existe o risco da dessorção descontrolada de amoníaco e assim podem, surpreendentemente, novamente ocorrer passagens de amoníaco elevadas durante a operação dinâmica. Diferentemente disso, com a redução do material de armazenamento de amoníaco sobre a camada superior, com a simultânea limitação da quantidade sobre os valores especialmente preferidos, evita-se uma "sobrecarga" do catalisador com amoníaco e assim a dessorção descontrolada.

O catalisador de acordo com a presente invenção contém nas suas formas de execução preferidas na camada inferior um catalisador de oxidação com forte ação de oxidação. Tipicamente é um catalisador de oxidação de um metal nobre e um material de suporte oxídico, de preferência, platina ou paládio ou misturas de platina e paládio em uma material de suporte selecionados do grupo consistindo em um óxido de alumínio ativo, óxido de zircão, óxido de titânio, dióxido de silício e misturas ou óxidos mistos destes.

O catalisador de acordo com a presente invenção pode com o respectivo dimensionamento por um lado ser usado como catalisador SCR, sendo que este então possui um escape menor de amoníaco em comparação com os catalisadores convencionais. Por outro lado, o catalisador de acordo com a presente invenção é apropriado como um catalisador de bloqueio de amoníaco muito seletivo.

O catalisador de acordo com a presente invenção, em dependência do dimensionamento, por um lado, é capaz de reduzir óxidos nitrosos (isto é, gases poluentes com nitrogênio em forma oxidada) e também de eliminar por oxidação o amoníaco (isto é, gases poluentes com nitrogênio em forma reduzida).

Esta funcionalidade múltipla, em detalhe, supostamente se baseia no seguinte decurso de reação que é mostrado de forma esquemática na figura 1.

30 1) Óxidos nitrosos e amoníaco do gás de escape são absorvidos na camada superior (1) que é um revestimento SCR ativo, e reagem em uma reação catalítica seletiva para água e nitrogênio que depois do término da

reação dessorvem. Nisso, o amoníaco está presente em quantidade este-quiométrica excedente, isto é, há um excedente.

2) Amoníaco excedente difunde para a camada superior (1). O amoníaco é parcialmente armazenado lá.

5 3) O amoníaco não armazenado atravessa a camada superior (1) e chega à camada inferior (2) que se destaca por uma ação de oxidação forte. Aqui são gerados nitrogênio e óxidos nitrosos. O nitrogênio que surgiu difunde inalterado atravessando a camada superior (1) e chega até a atmosfera.

10 4) Antes que os óxidos nitrosos formados na camada inferior (2) deixem o sistema, eles novamente atravessam o revestimento (1) sobre a camada de oxidação. Aqui eles são convertidos para N<sub>2</sub> em uma reação SCR com amoníaco NH<sub>3</sub> armazenado anteriormente armazenado.

15 Se o metal nobre da camada inferior chegar até a camada de catalisador superior através de processos de difusão, dentão isto produz uma redução da seletividade da redução catalítica seletiva uma vez que a reação então já não ocorre mais como co-proporcionamento para nitrogênio, e sim como oxidação para um óxido nitroso de baixa valência como, por exemplo, N<sub>2</sub>O. Processos de difusão de metal nobre correspondentes ocorrem tipicamente apenas em temperaturas mais altas.

20 Portanto, o catalisador de acordo com a presente invenção com o dimensionamento correspondente é excelentemente bem apropriado para ser usado como catalisador SCR com um escape de amoníaco menor a temperaturas na faixa de 150°C a 400°C, de preferência, especial, a 200°C a 350°C. Tais temperaturas ocorrem em sistemas de purificação de gás de escape em veículos com motor Diesel tipicamente em conversores que estão dispostos em posições de fundo inferior no final do sistema de gás de escape. Se em um sistema de purificação de gás de escape correspondente, no final do sistema de gás de escape em um conversor de fundo inferior for instalado um catalisador de acordo com a presente invenção com um volume suficiente, então os óxidos nitrosos gerados pelo motor diesel podem ser removidos efetivamente e evitando uma alta emissão secundária de amoní-

aco.

Em um processo correspondente para a redução dos gases poluentes contendo nitrogênio, antes do catalisador de acordo com a presente invenção disposto na posição de fundo inferior, é dosado amoníaco ou um composto que pode ser decomposto para amoníaco no sistema de purificação de gás de escape. O uso de um catalisador de bloqueio de amoníaco adicional pode ser dispensado via de regra em tal processo.

O catalisador de acordo com a presente invenção pode ser usado, além disso, em combinação com um catalisador SCR convencional como um catalisador de bloqueio de amoníaco extremamente eficiente. Nisso é preferido o uso de catalisadores SCR que contenham um zeólita substituído por cobre ou ferro ou um zeólita substituído com cobre e ferro ou misturas destes. Também podem ser usados catalisadores SCR contendo óxido de vanádio ou óxido de tungstênio ou óxido de molibdênio em um material de suporte de óxido de titânio. Diversas execuções do sistema de purificação de gás de escape são possíveis.

Assim sendo, o catalisador SCR e o catalisador de bloqueio de amoníaco de acordo com a presente invenção podem respectivamente estar presente na forma de um revestimento em um corpo de favo inerte, sendo que ambos os corpos de favo consistem em um material inerte, preferencialmente de cerâmica ou metal. Os dois corpos de favo podem estar presentes em dois conversores dispostos um atrás do outro ou em um conversor comum, sendo que o catalisador de bloqueio de amoníaco sempre está disposto no lado de saída do fluxo para o catalisador SCR. Na disposição em um conversor, o volume do catalisador de bloqueio de amoníaco ocupa tipicamente 5 a 40% do espaço construtivo disponível no conversor. O volume restante é preenchido pelo catalisador SCR ou pelo catalisador SCR e um catalisador de hidrólise eventualmente presente, disposto no lado de entrada do fluxo. Além disso, antes do catalisador SCR pode estar disposto um catalisador de oxidação que serve para a oxidação de monóxido de nitrogênio para dióxido de nitrogênio.

Em uma realização preferida do sistema de purificação de gás

de escape, os dois corpos de favo do catalisador SCR e do catalisador de acordo com a presente invenção usado como catalisador de bloqueio de amoníaco são uma unidade com uma parte dianteira e uma parte traseira. O catalisador de oxidação que é a camada inferior do catalisador de bloqueio de amoníaco de acordo com a presente invenção somente está disposto na parte traseira do corpo de favo. A camada superior do catalisador de bloqueio de amoníaco de acordo com a presente invenção é executada como catalisador SCR. Ela pode ser aplicada ao longo de todo o comprimento do corpo de favo, sendo que ela cobre o revestimento contendo o catalisador de oxidação.

Em uma outra execução do sistema de purificação de gás de escape de acordo com a presente invenção, o catalisador SCR pode ser executado na forma de um corpo de favo que consiste completamente do material SCR ativo (chamado catalisador SCR de extrusado pleno). O catalisador de bloqueio de amoníaco de acordo com a presente invenção é então colocado sobre a parte traseira desse catalisador de extrusado pleno, de modo que a parte traseira do catalisador SCR serve como corpo de suporte para o catalisador de bloqueio de amoníaco.

A seguir, a presente invenção é explicada detalhadamente com a ajuda de exemplos de comparação e exemplos e das figuras 1 a 7.

A figura 1 mostra o princípio de funcionamento do catalisador de acordo com a presente invenção para a remoção de gases poluentes contendo nitrogênio do gás de escape de motores Diesel, contendo um corpo de favo e pelo menos duas camadas cataliticamente ativas, dispostas uma sobre a outra.

A figura 2 mostra a melhoria da conversão do óxido nitroso de um catalisador SCR convencional pelo aumento do valor de alfa.

A figura 3 mostra as concentrações dos compostos de nitrogênio que surgem na oxidação de amoníaco em um sistema de purificação de gás de escape, consistindo em um catalisador SCR convencional e um catalisador de oxidação de amoníaco não seletivo em dependência da temperatura.

A figura 4 mostra a efetividade da oxidação de amoníaco em

catalisadores (Nº 2 e Nº 3) de acordo com a presente invenção em comparação com um catalisador de oxidação de referência (Nº 1).

A figura 5 mostra que a seletividade da oxidação de amoníaco para N<sub>2</sub> de catalisadores (Nº 2 e Nº 3) depende da temperatura, em comparação com um catalisador de oxidação de referência (Nº 1).

A figura 6 mostra a conversão de nitrogênio e o escape de NH<sub>3</sub> de um catalisador (Nº 5) de acordo com a presente invenção e de um catalisador SCR convencional contendo zeólita substituído com ferro (Nº 4), depois de envelhecimento hidrotermal a 650°C.

A figura 7 mostra a dessorção de NH<sub>3</sub>, medida em um catalisador (Nº 2) de acordo com a presente invenção que em 200°C é carregado com uma concentração de saída de 450 ppm de NH<sub>3</sub> e um catalisador respectivamente pré-tratado, de acordo com a patente EP 0 773 057 A1 (Nº 6).

Exemplo de comparação 1:

Nesse exemplo de comparação foi examinada a melhoria da conversão de nitrogênio em um catalisador SCR convencional através do aumento da relação molar de alfa. No caso, o aumento da concentração de amoníaco necessário para o aumento de valor de alfa foi feito por meio de dosagem excessiva de uréia. O catalisador SCR continha em um corpo de favo cerâmico um revestimento de zeólita substituído com ferro. O volume do corpo de favo era de 12,5 litros. Ele possuía 62 células/cm<sup>2</sup> com uma espessura das paredes celulares de 0,17 mm.

A medição da conversão do óxido nitroso foi feita em uma banca de teste para motores com um motor Euro-3 de 6,4 litros, de 6 cilindros. Através de pontos de motor estacionários foram reguladas seis temperaturas de gás de escape diferentes, uma depois da outra (450°C, 400°C, 350°C, 300°C, 250°C, 200°C). Em cada ponto de motor constante, a dosagem de uréia foi aumentada gradualmente, variando a relação molar de  $\alpha$ . Tão logo as concentrações de gás na saída do catalisador eram estáveis, a conversão de nitrogênio e a concentração de amoníaco foram registradas por catalisador. Como exemplo, a figura 2 mostra o resultado para uma temperatura de gás de escape antes do catalisador de 250°C.

Sob a suposição que o escape de amoníaco não deveria ser superior a 10 ppm, no exemplo mostrado deveria ser alcançado uma conversão de óxido nitroso de cerca de 45%. Mas, a curva de conversão indica que com um valor de alfa maior poderia ser alcançada uma conversão de óxido nitroso de até 57%. No sistema examinado (somente catalisador SCR convencional) isto é ligado a um escape de amoníaco considerável (225 ppm). Para minimizar as passagens de amoníaco, ou deveria ser usado um catalisador de acordo com a presente invenção como catalisador SCR no lugar do catalisador SCR convencional, ou deveria ser feita uma complementação do sistema com um catalisador de bloqueio de amoníaco apropriado.

Exemplo de comparação 2:

Neste exemplo, dois catalisadores conectados um atrás do outro foram examinados em um sistema de purificação de gás de escape modelo. Os dois catalisadores tinham a seguinte composição e eram aplicados como revestimento em corpos de favo cerâmicos com uma espessura de célula de 15  $62 \text{ cm}^{-2}$ :

Primeiro catalisador: catalisador SCR convencional na base de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ;

Dimensão do corpo de favo: 25,4 mm de diâmetro, 76,2 mm de 20 comprimento.

Segundo catalisador: catalisador de bloqueio de amoníaco convencional consistindo em 0,353 g/l de Pt (= 10 g/ft<sup>3</sup> de Pt) e um óxido misto contendo predominantemente dióxido de titânio; dimensão do corpo de favo: 25,4 mm de diâmetro, 25,4 mm de comprimento.

25 Nove diferentes pontos de temperatura estacionários foram regulados um depois do outro no sistema de purificação de gás de escape de modelo. As concentrações dos componentes de nitrogênio  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , NO e  $\text{NO}_2$  obtidas na saída do sistema, foram medidas em dependência da temperatura sob o uso de um espectrômetro FTIR. O gás modelo apresentou a 30 seguinte composição:

Componente de gás	Concentração
Óxidos nitrosos $\text{NO}_x$	0 vppm
Amoníaco	450 vppm
Oxigênio	5% em volume
Água	1,3% em volume
Nitrogênio	resto
Velocidade espacial sobre todo o sistema de catalisador	$30\ 000\ \text{h}^{-1}$
Velocidade espacial sobre o catalisador de bloqueio de amoníaco	$120\ 000\ \text{h}^{-1}$
Temperatura de gás (entrada)	550; 500; 400; 350; 300; 250; 200; 175; 150

As concentrações dos componentes de nitrogênio medidos em dependência da temperatura estão mostradas graficamente na figura 3. Em temperaturas  $> 200^\circ\text{C}$  o amoníaco é efetivamente removido da mistura de gás de escape. Para temperaturas mais altas ( $T \geq 300^\circ\text{C}$ ), porém, observa-se o surgimento de subprodutos indesejados. Nisso, com uma temperatura crescente surgem cada vez mais componentes de nitrogênio com um estado de oxidação maior, de +I ( $\text{N}_2\text{O}$ ) sobre +II (NO) para + IV ( $\text{NO}_2$ ).

Exemplo 1.

A oxidação em excesso mostrada no exemplo de comparação 2 para óxidos nitrosos pode ser fortemente restrita com o uso do catalisador de acordo com a presente invenção como catalisador de bloqueio de amoníaco com uma força de oxidação constante. A seguinte tabela mostra as formulações de acordo com a presente invenção que foram testados, a título de exemplo, como catalisadores de bloqueio de amoníaco.

Catalisador	Descrição	Teor de metal nobre
Nº 1	<u>Referência:</u> catalisador de oxidação de NH <sub>3</sub> não seletivo, consistindo em platina sobre um óxido misto contendo predominantemente óxido de alumínio.	0,353 g/l
Nº 2	<u>Camada superior (1):</u> catalisador SCR na base de um zeólita substituído com ferro com uma capacidade de armazenamento de NH <sub>3</sub> de 58 ml/g de material de catalisador. <u>Camada inferior (2):</u> catalisador de oxidação de NH <sub>3</sub> não seletivo como Nº 1.	0,353 g/l
Nº 3	<u>Camada superior (1):</u> catalisador SCR na base de um zeólita substituído com ferro com adição de um componente de armazenamento de óxido nitroso baseado em bário; a capacidade de armazenamento de NH <sub>3</sub> da camada é de 29 ml/g de material de catalisador. <u>Camada inferior (2):</u> catalisador de oxidação de NH <sub>3</sub> não seletivo como Nº 1.	0,353 g/l

Atividade de conversão de NH<sub>3</sub> e seletividade para nitrogênio foram testados no sistema de purificação de gás de escape modelo com a seguinte composição de gás:

Componente de gás	Concentração
Óxidos nitrosos NO <sub>x</sub>	0 vppm
Amoníaco	800 vppm
Propeno C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	40 vppm
CO <sub>2</sub>	8% em volume
Oxigênio	5% em volume
Água	1,3% em volume
Nitrogênio	resto
Velocidade espacial	320 000 h <sup>-1</sup>
Temperatura de gás	550; 500; 450; 400; 350; 300; 250; 200

Em comparação com o exemplo de comparação 2 foram selecionadas velocidades espaciais mais altas. Isto corresponde à exigência de manter o volume do catalisador de bloqueio de amoníaco o menor possível. As concentrações de amoníaco selecionadas são mais altas do que comum na prática e devem junto com o teor de metal nobre menor garantir uma melhor diferenciação dos resultados.

A figura 4 mostra a efetividade da oxidação de amoníaco: o decurso da concentração de amoníaco por catalisador como função da temperatura mostra claramente que as temperaturas de "light-off" de amoníaco  $T_{50}(\text{NH}_3)$  para os dois catalisadores de acordo com a presente invenção Nº 2 e Nº 3 encontram-se na mesma faixa (370°C a 390°C), como as temperaturas de "light-off" de amoníaco do catalisador de oxidação de referência de  $\text{NH}_3$  (cerca de 380°C). A atividade de oxidação de todas amostras testadas é equivalente. O comportamento de light-off  $\text{NH}_3$  não é influenciado pela camada superior apesar de velocidades espaciais altas. A concentração residual de  $\text{NH}_3$  observada de cerca de 100 ppm a 550°C deve ser atribuída a uma limitação de difusão em virtude da carga de catalisador muito alta escolhida neste experimento.

A seletividade para  $\text{N}_2$  resulta por cálculo da diferença de todos os componentes de nitrogênio medidos para a quantidade dosada de amoníaco. Ela é mostrada em dependência da temperatura na figura 5.

Se a temperatura ultrapassar 400°C, no catalisador de referência se formam óxidos nitrosos como produtos secundários. A formação de  $\text{N}_2$  é regressiva com as temperaturas subindo. Ao contrário disso, todos os catalisadores de duas camadas (Nº 2, Nº 3) de acordo com a presente invenção mostram uma seletividade claramente melhor comparada com  $\text{N}_2$ .

#### Exemplo 2:

O escape de amoníaco mostrado no por exemplo, 1 pode ser reduzido pelo uso de um catalisador de acordo com a presente invenção como catalisador SCR. A comparação de conversão de  $\text{NO}_x$  e a concentração de passagem de amoníaco de um catalisador SCR convencional contendo zeólita substituída com ferro e de um catalisador de acordo com a pre-

sente invenção comprova isto. Os seguintes catalisadores foram examinados:

- Nº 4: Catalisador SCR convencional na base de zeólita substituída com ferro, como no exemplo de comparação 1;
- 5 Dimensões do corpo de favo: 25,4 mm de diâmetro, 76,2 mm de comprimento.
- Nº 5: Catalisador de acordo com a presente invenção;
- 10 camada inferior contendo 0,0353 g/l Pd (= 1 g/ft<sup>3</sup> Pd) apoiado em óxido de zircão e óxido de alumínio;
- 15 camada superior: catalisador SCR na base de zeólita substituído com ferro com uma capacidade de armazenamento de NH<sub>3</sub> de 58 ml/g de material de catalisador;
- Dimensões do corpo de favo: diâmetro de 25,4 mm, comprimento 76,2 mm.

Ambos os catalisadores foram primeiro submetidos durante 48 horas a um envelhecimento hidrotermal sintética no forno a 650°C em uma atmosfera de 10% em volume de oxigênio e 10% em volume de vapor de água em nitrogênio. Em seguida foram testadas a atividade de conversão SCR e a concentração de amoníaco depois de catalisador em um sistema de purificação de gás de escape modelo sob as seguintes condições:

Componente de gás	Concentração
Óxido nitroso NO	500 vppm
Amoníaco NH <sub>3</sub>	450 vppm
Oxigênio O <sub>2</sub>	5% em volume
Água H <sub>2</sub> O	1,3% em volume
Nitrogênio N <sub>2</sub>	Resíduo
Velocidade espacial	30 000 h <sup>-1</sup>
Temperatura do gás [°C]	450; 400; 350; 300; 250; 200, 175, 150

Os resultados do exame são apresentados na figura 6. É eviden-

te que o catalisador de acordo com a presente invenção Nº 5 mostra diante do catalisador SCR Nº 4, baseado em ferro zeólita, depois de envelhecimento hidrotermal na faixa de temperatura 200 a 350°C, tanto uma conversão melhorada de óxido nitroso como também um escape de NH<sub>3</sub> reduzido.

5 Exemplo de comparação 3:

Um catalisador de acordo com a patente EP 0 773 057 A1 foi produzido. Para tal, em um corpo de favo cerâmico com 62 células/cm<sup>2</sup> e uma espessura de parede de célula de 0,17 mm foram primeiro aplicado 35 g/l de um revestimento consistindo em 1% em peso de platina e uma zeólita 10 -5 ZSM substituída com cobre (razão de SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 45) contendo 2,4% em peso de cobre. Depois de secagem e calcinação da camada inferior foi aplicada uma camada superior consistindo em 160 g/l da zeólita ZSM 5 substituída com cobre (razão de SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 45) contendo 2,4% em peso de cobre. Novamente seguido por secagem e calcinação. O corpo de favo 15 disponibilizado para o teste tinha um diâmetro de 25,4 mm e um comprimento de 76,2 mm e continha ao tudo 0,343 g/l de platina, relativamente ao volume do corpo de favo.

O catalisador assim obtido Nº 6, em comparação com o catalisador de acordo com a presente invenção Nº 2 do exemplo 1 (camada superior: 160 g/l) foi examinado em um experimento de dessorção de amoníaco no sistema de purificação de gás de escape modelo. Para tal, os catalisadores foram expostas, em estado recém-preparados, primeiro a 200°C durante um período de cerca de uma hora a uma mistura de gás contendo 450 ppm de amoníaco a uma velocidade espacial de 30 000 l/h. A mistura de gás continha além disso 5% em volume de oxigênio e 1,3% em volume de vapor de água em nitrogênio. No final do tempo de carregamento foi observada uma passagem completa da quantidade de amoníaco dosada através do catalisador. O abastecimento de amoníaco foi desligado.

Depois de um tempo de permanência de dois minutos a uma 30 temperatura constante, os catalisadores foram aquecidos com uma taxa de aquecimento de 1° por segundo. A quantidade dessorvente de amoníaco foi medida com a ajuda de um espectrômetro FTIR.

A figura 7 mostra os resultados obtidos para o catalisador Nº 2 de acordo com a presente invenção e o catalisador de comparação de acordo com EP 0 773 057 A1, Nº 6. Além das concentrações de amoníaco medidas depois de catalisador, são registradas as temperaturas medidas antes 5 do catalisador sobre o tempo do experimento. Somente a fase de dessorção é mostrada.

No caso de ambos os catalisadores a dessorção de amoníaco começa em cerca de 210°C. É claramente evidente que do catalisador de comparação Nº 6 dessorve consideravelmente mais amoníaco do que o catalisador de acordo com a presente invenção Nº 2. Esta "sobrecarga" do catalisador Nº 6 com amoníaco produz, como descrito, em caso de oscilações de temperatura na operação dinâmica, dessorções de amoníaco descontroladas e, assim, passagens de amoníaco indesejadas durante a operação do automóvel.

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para a remoção de gases poluentes contendo nitrogênio do gás de escape de motores Diesel, contendo um corpo de favo e um revestimento consistindo em duas camadas cataliticamente ativas dispostas uma sobre a outra, caracterizado pelo fato de que a camada inferior, aplicada diretamente sobre o corpo de favo, contém um catalisador de oxidação, e a camada superior, colocada sobre esta, contém um material de armazenamento de amoníaco e dispõe de uma capacidade de armazenamento de amoníaco de no mínimo 20 mililitros de amoníaco por grama de material de catalisador.

5 2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada superior contém uma ou várias zeólitas substituídas com ferro.

10 3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada inferior está livre de materiais de armazenamento de amoníaco.

15 4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador de oxidação contido na camada inferior contém platina ou paládio ou misturas de platina e paládio em um material de suporte selecionado do grupo consistindo em óxido de alumínio, óxido de zircão, óxido de titânio, dióxido de silício e misturas ou óxidos de mistura dos mesmos.

20 5. Sistema de purificação de gás de escape para a remoção de gases poluentes contendo nitrogênio do gás de escape de motores Diesel, contendo um catalisador SCR e um catalisador de bloqueio de amoníaco, caracterizado pelo fato de que o catalisador de bloqueio de amoníaco compreende um corpo de favo e um revestimento consistindo em duas camadas cataliticamente ativas, dispostas uma sobre a outra, sendo que a camada inferior aplicada diretamente sobre o corpo de favo contém um catalisador de oxidação e a camada superior, aplicada sobre a primeira, contém um catalisador de bloqueio de amoníaco e dispõe de uma capacidade de armazenamento de amoníaco de no mínimo 20 mililitro de amoníaco por grama de

material de catalisador.

6. Sistema de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que também o catalisador SCR está presente na forma de um revestimento sobre um corpo de favo, e ambos os corpos de favo consistem em um material inerte, selecionado de cerâmica ou metal.

7. Sistema de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que ambos os corpos de favo formam uma unidade com uma parte dianteira e uma parte traseira, e que o catalisador de oxidação se encontra na parte traseira do corpo de favo.

8. Sistema de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que ambos os corpos de favo formam uma unidade com uma parte dianteira e uma parte traseira, e que o catalisador de oxidação se encontra na parte traseira do corpo de favo, ao passo que o catalisador SCR é aplicado em todo o comprimento do corpo de favo e cobre o catalisador de oxidação na parte traseira do corpo de favo.

9. Sistema de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador SCR existe na forma de um corpo de favo que consiste completamente do catalisador SCR.

20 10. Sistema de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que uma parte traseira do catalisador SCR serve como corpo de suporte para o catalisador de bloqueio de amoníaco.

25 11. Sistema de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que um outro catalisador de oxidação para a oxidação de monóxido de nitrogênio para dióxido de nitrogênio está disposto na frente do catalisador SCR.

30 12. Sistema de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador SCR contém uma zeólita substituída com cobre ou ferro ou uma zeólita substituída com cobre e ferro ou misturas dos mesmos.

13. Sistema de purificação de gás de escape, de acordo com a

reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador SCR contém óxido de vanádio ou óxido de tungstênio ou óxido de molibdênio sobre um material de suporte de óxido de titânio.

14. Sistema de purificação de gás de escape para a remoção de gases poluentes contendo nitrogênio do gás de escape de motores Diesel, contendo um catalisador SCR, caracterizado pelo fato de que o catalisador SCR comprehende um corpo de favo e um revestimento que consiste em duas camadas cataliticamente ativas, dispostas uma sobre a outra, sendo que a camada inferior aplicada diretamente sobre o corpo de favo contém um catalisador de oxidação, e a camada superior colocada sobre esta, contém um material de armazenamento de amoníaco e dispõe de uma capacidade de armazenamento de amoníaco de no mínimo 20 mililitros por grama de material de catalisador.

15. Processo para a redução de gases poluentes contendo nitrogênio do gás de escape de motores Diesel, caracterizado pelo fato de que é usado um sistema de purificação de gás de escape com um conversor disposto em posição do fundo inferior que contém um catalisador, como definido em uma das reivindicações 1 a 4.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que antes do catalisador é dosado para dentro do fluxo de gás de escape amoníaco ou um composto que pode ser fragmentado para formar amoníaco.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a temperatura no catalisador fica entre 150°C e 400°C.

25 18. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que depois do catalisador não é usado nenhum catalisador de bloqueio de amoníaco adicional.

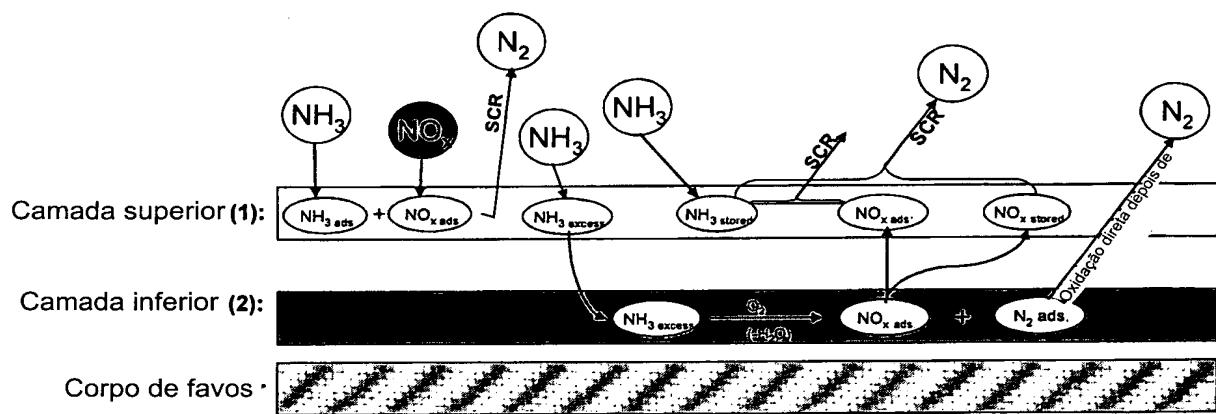


FIG. 1

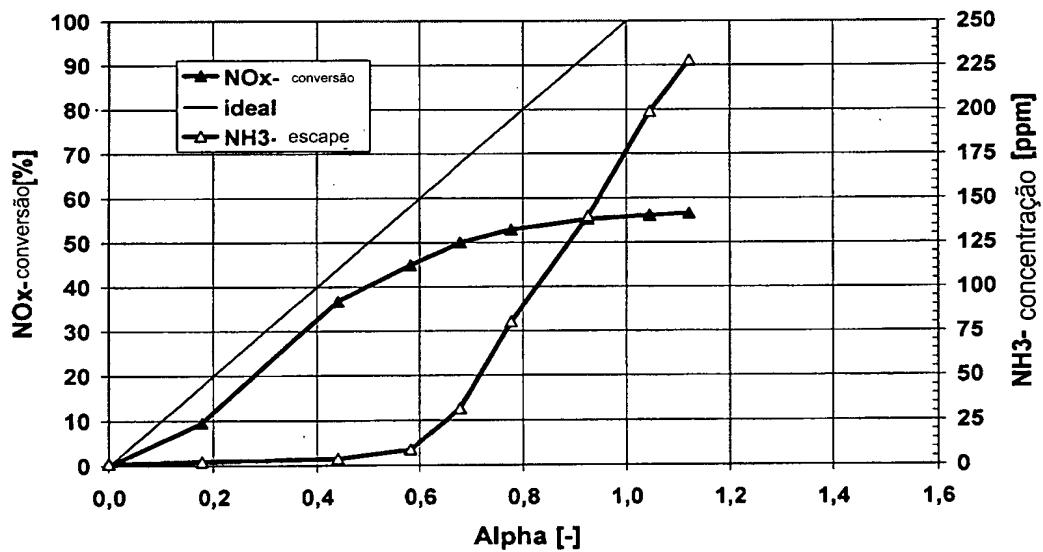


FIG. 2

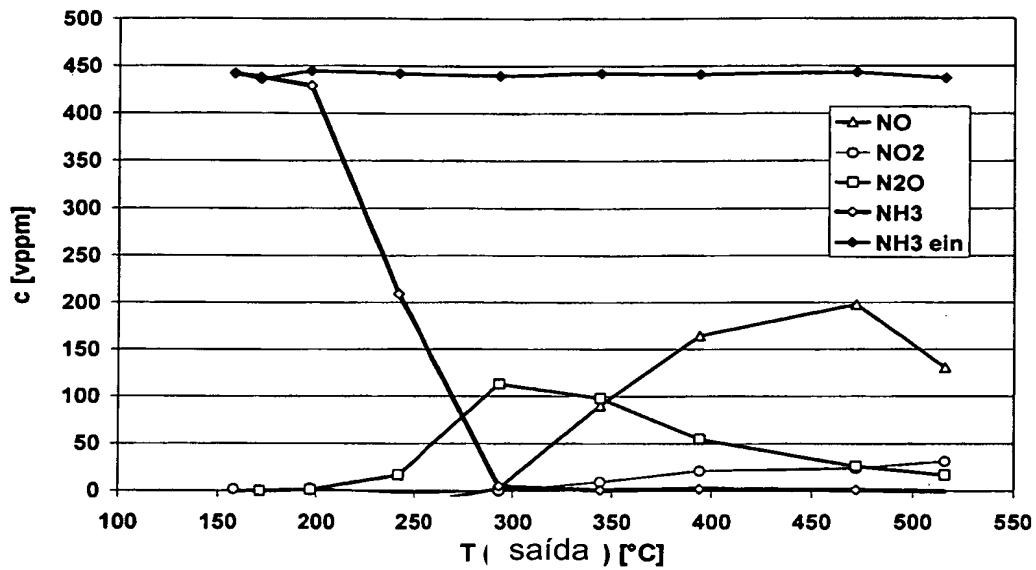


FIG. 3

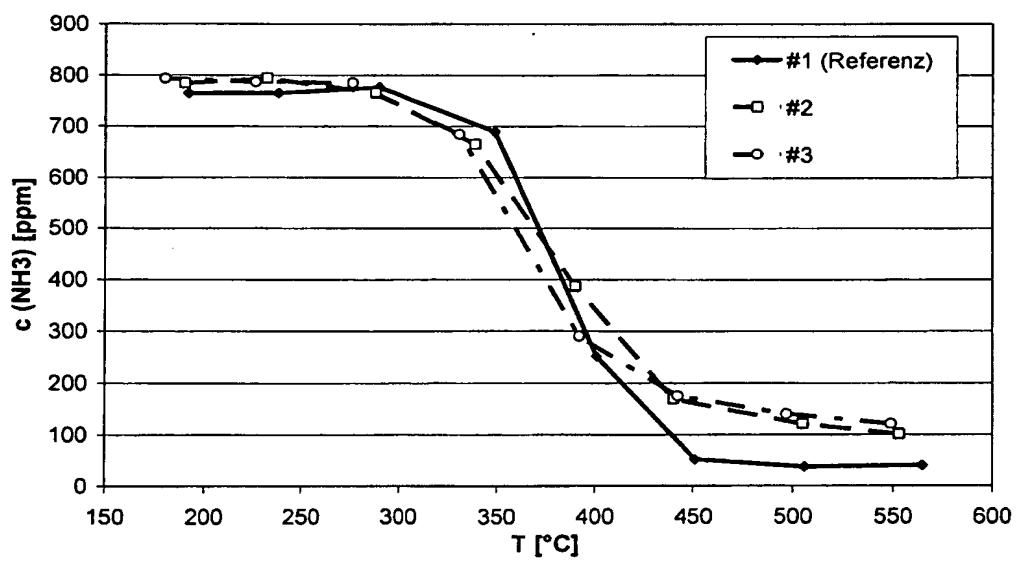


FIG. 4

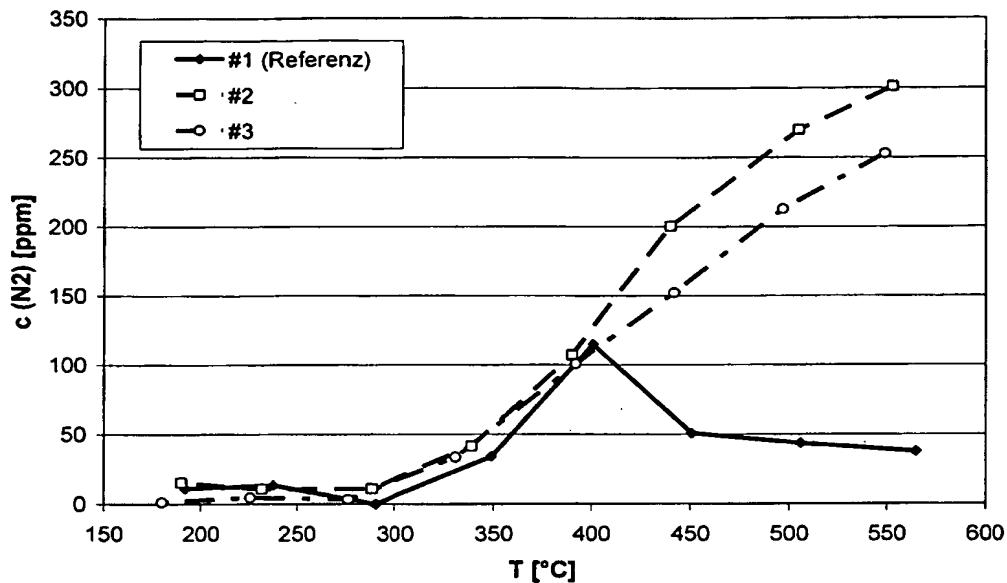


FIG. 5

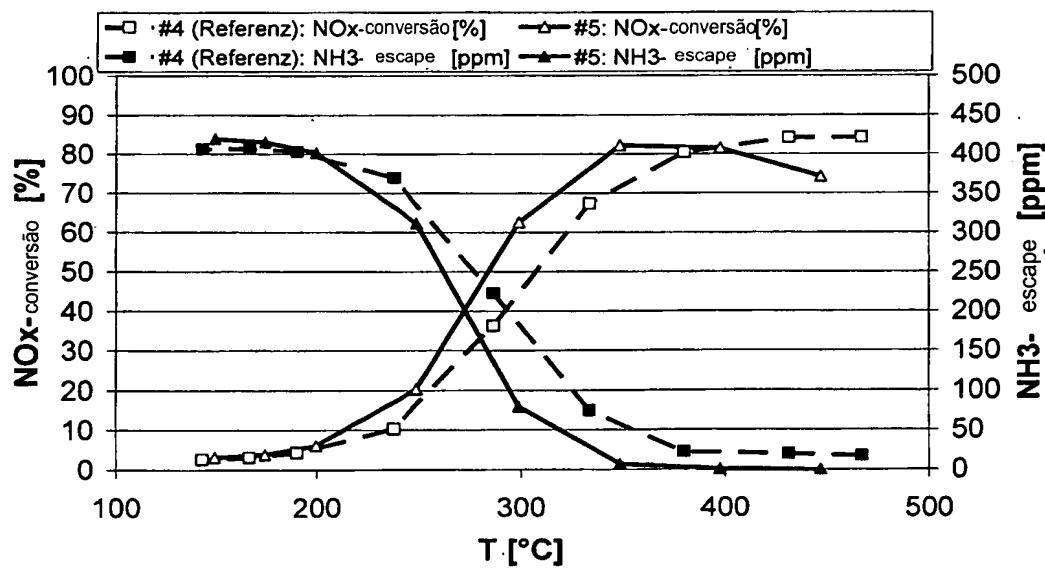


FIG. 6

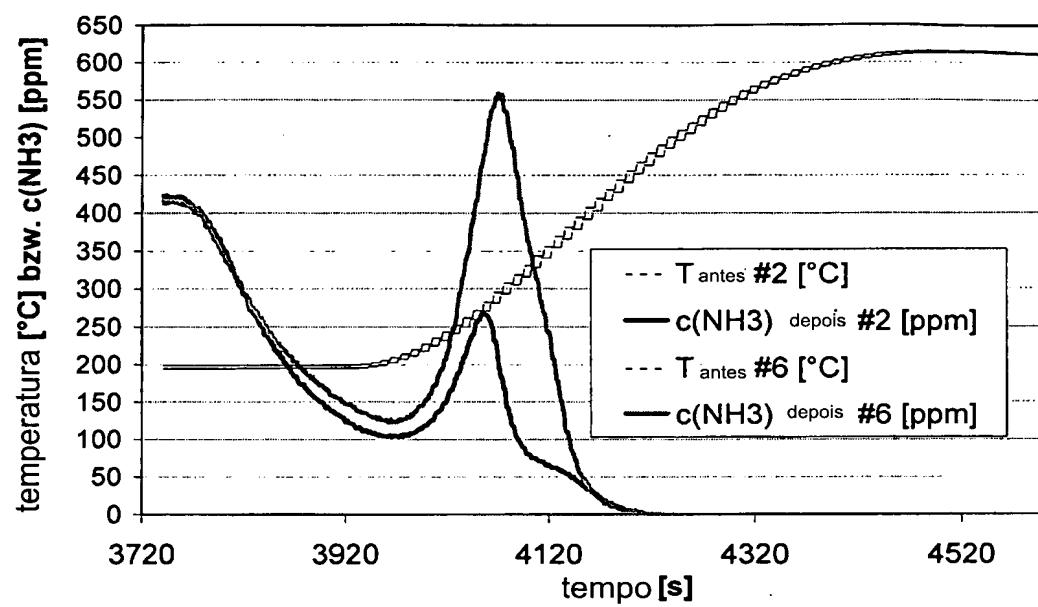


FIG. 7

## RESUMO

Patente de Invenção: "**CATALISADOR PARA A REDUÇÃO DE GASES POLUENTES CONTENDO NITROGÊNIO DO GÁS DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL**".

5 A presente invenção refere-se a sistemas de purificação de gás de escape para a redução dos óxidos nitrosos no gás de escape pobre de motores de combustão interna através de redução catalítica seletiva por meio de amoníaco, ocorrem, devido à dosagem excessiva do amoníaco, emissões não desejadas de amoníaco não usado. Estas emissões podem ser  
10 reduzidas com catalisadores de bloqueio de amoníaco. Em caso ideal, estes catalisadores oxidam o amoníaco para nitrogênio e água. Estes requerem espaço construtivo adicional no sistema de purificação de gás de escape que eventualmente precisa ser retirado do espaço construtivo previsto para o catalisador principal SCR. Além disso, no uso de tais catalisadores de blo-  
15 queio de amoníaco pode ocorrer oxidação excessiva do amoníaco para óxi-  
dos nitrosos. A fim de evitar estas desvantagens é sugerido um catalisador para a remoção de gases poluentes contendo nitrogênio de gás de escape de motores Diesel contendo duas camadas sobrepostas. A camada inferior contém um catalisador de oxidação, a camada superior é capaz de armaze-  
20 nar pelo menos 20 mililitros de amoníaco por grama de material de catalisa-  
dor. Este catalisador mostra um escape de amoníaco diminuído com boas conversões SCR na faixa de temperatura baixa, e pode ser usado como ca-  
talisador SCR com escape de amoníaco reduzido ou como catalisador de bloqueio de amoníaco.