



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

(11) PI 0900182-4 B1



(22) Data do Depósito: 27/01/2009

(45) Data de Concessão: 26/12/2018

(54) Título: DISPOSITIVO PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DE DIBENZO-DIOXINAS POLICLORINATADAS E DIBENZO-FURANOS POLICLORINATADOS EM UM CATALISADOR CONTENDO METAL DE TRANSIÇÃO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM DISPOSITIVO PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DE DIBENZO-DIOXINAS POLICLORINATADAS E DIBENZO-FURANOS POLICLORINATADOS EM UM CATALISADOR CONTENDO METAL DE TRANSIÇÃO

(51) Int.Cl.: B01D 53/88; B01D 53/94; F01N 3/10.

(30) Prioridade Unionista: 12/02/2008 DE 10 2008 008 786.6.

(73) Titular(es): MAN TRUCK & BUS AG.

(72) Inventor(es): ANDREAS DÖRING.

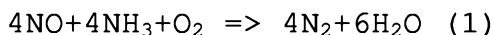
(57) Resumo: DISPOSITIVO PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DE DIBENZO-DIOXINAS POLICLORINATADAS E DIBENZO-FURANOS POLICLORINATADOS EM UM CATALISADOR CONTENDO METAL DE TRANSIÇÃO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM DISPOSITIVO PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DE DIBENZO-DIOXINAS POLICLORINATADAS E DIBENZO-FURANOS POLICLORINATADOS EM UM CATALISADOR CONTENDO METAL DE TRANSIÇÃO. Dispositivo para reduzir a formação de dibenzo-dioxinas policlorinadas e dibenzo-furanos policlorinados em pelo menos um catalisador contendo metal de transição instalado na derivação de gás de escape de um motor de combustão interna. É previsto, dispor entre o gás de escape e pelo menos um catalisador contendo metal de transição e/ou em curso ascendente de pelo menos um catalisador contendo metal de transição, pelo menos uma peneira molecular, que retém hidrocarbonetos do catalisador contendo metal de transição.

"DISPOSITIVO PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DE DIBENZO-DIOXINAS POLICLORINATADAS E DIBENZO-FURANOS POLICLORINATADOS EM UM CATALISADOR CONTENDO METAL DE TRANSIÇÃO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM DISPOSITIVO PARA REDUZIR A FORMAÇÃO DE DIBENZO-DIOXINAS POLICLORINATADAS E DIBENZO-FURANOS POLICLORINATADOS EM UM CATALISADOR CONTENDO METAL DE TRANSIÇÃO"

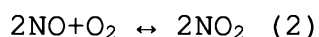
[0001] A presente invenção refere-se a um dispositivo, de acordo com o conceito genérico da reivindicação 1, e a um método para a fabricação do dispositivo.

[0002] Além das partículas de matéria sólida, óxidos de nitrogênio fazem parte dos componentes dos componentes de gás de escape, que surgem durante processos de combustão e cujas emissões permitidas são cada vez mais reduzidas. Para minimizar esses componentes de gás de escape em motores de combustão interna operados em veículos automotores, são utilizados atualmente diferentes métodos. A redução dos óxidos de nitrogênio, ocorria na maioria das vezes com auxílio de catalisadores, em gás de escape rico em oxigênio é também necessário adicionalmente um agente de redução para aumentar a seletividade e as reações de NO_x . Esses métodos se tornaram conhecidos sob o conceito coletivo método - SCR, sendo que SCR significa "redução catalítica seletiva". Sua aplicação é feita há muitos anos no setor de usinas elétricas e mais recentemente também em motores de combustão interna. Consta no documento DE 34 28 232 A1 uma ilustração detalhada de tais métodos. Podem ser empregados como catalisadores SCR óxidos mistos contendo V_2O_5 , por exemplo, na forma de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$. Porções V_2O_5 típicas situam-se entre 0,2-3%. Como agente de redução pode ser utilizados na prática

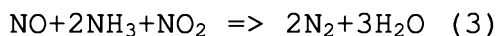
amoníaco ou compostos liberadores de amoníaco, tais como uréia ou formiato de amônia, na forma sólida ou em solução. Para a reação de um mol de monóxido de nitrogênio é necessário um mol de amoníaco.



[0003] Se for conectado anteriormente um catalisador de oxidação de NO aos catalisadores SCR, para a formação de NO₂



[0004] Então a reação SCR poderá ser bastante acelerada e sensivelmente aumentada a atividade sob baixa temperatura.



[0005] No caso de motores de combustão interna operados em veículos automotores, a redução de óxido de nitrogênio com auxílio do método SCR, é dificultada, pois lá estão presentes condições operacionais alternantes, o que dificulta a medição quantitativa do agente de redução. Por um lado, obtém-se uma conversão o mais elevada possível de óxidos de nitrogênio, por outro lado deve-se observar atentamente ao fato de isso não permitir a emissão de amoníaco não consumido. Para remediar essa situação, muitas vezes é utilizado um catalisador captador de amoníaco, que converte amoníaco em excesso em nitrogênio e vapor d'água.

[0006] Para minimizar as partículas de matéria sólida são utilizados separadores de partículas ou filtros de partículas tanto no setor de usinas elétricas como em veículos automotores.

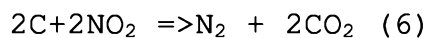
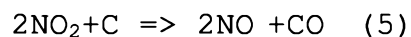
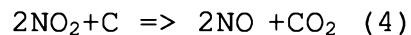
[0007] Um arranjo típico para o uso em veículos com separador de partículas é descrito, por exemplo, no documento EP 1 072 765 A1. Arranjos desse tipo se diferenciam daqueles com filtros de partículas pelo fato de o diâmetro dos canais

do separador de partículas serem bem maiores do que o diâmetro da maior partícula existente, enquanto que nos filtros de partículas o diâmetro dos canais filtrantes situa-se na faixa dos diâmetros das partículas.

[0008] Devido a essa diferença os filtros de partículas apresentam riscos de entupimento, o que aumenta a contrapressão de gás de escape e diminui o desempenho do motor. Um arranjo e um método com filtro de partículas constam no documento EP 0 341 832 A2. Os dois arranjos e métodos mencionados acima se destacam pelo fato de o catalisador de oxidação disposto respectivamente em curso ascendente em relação ao separador de partículas ou ao filtro de partículas - na maioria das vezes um catalisador com platina como material ativo - oxida o monóxido de nitrogênio no gás de escape com auxílio do oxigênio residual também presente, de acordo com a relação (2) formando dióxido de nitrogênio. Neste caso, deve-se observar atentamente ao fato de o equilíbrio da reação acima situar-se no lado de NO sob elevadas temperaturas. Isso faz com que as porções de NO₂ obteníveis a elevadas temperaturas fiquem limitadas devido a essa delimitação termodinâmicas.

[0009] Esse NO₂ reage, por sua vez, no separador de partículas ou filtro de partículas com as partículas de carbono formando CO, CO₂, N₂ e NO.

[0010] Com auxílio do forte agente de oxidação NO₂ é feita uma separação contínua das partículas de matéria sólida acumuladas, sendo que ciclos de regeneração, como aqueles que precisam ser feitos dispendiosamente em outros arranjos, podem ser dispensados através dessa medida. Por isso, fala-se de uma regeneração "passiva".



[0011] Se não houver uma oxidação completa do carbono depositado no filtro de partículas com auxílio de NO, a porcentagem de carbono aumentará e consequentemente a contrapressão de gás de escape, continuamente.

[0012] Para evitar que isso aconteça, os filtros de partículas são providos atualmente de um revestimento catalítico para a oxidação de NO. Neste caso, trata-se em grande parte, conforme já descrito acima, de catalisadores contendo platina. A desvantagem desse método reside no fato de o NO₂ formado no filtro de partículas, poder servir somente para a oxidação de partículas, que foram liberadas em curso descendente da camada cataliticamente ativa para a oxidação de NO, ou seja, dentro do meio filtrante. Se, em contrapartida, se formar na superfície filtrante e, portanto, sobre a camada cataliticamente ativa, uma camada feita de partículas dissociadas, um assim chamado bolo de filtração, então o catalisador de oxidação de NO se situará em curso descendente do bolo de filtração, de modo que as partícula de fuligem ali dissociadas não poderão ser oxidadas com auxílio de NO₂ do catalisador de oxidação NO aplicado sobre o filtro de partículas.

[0013] Além disso, ocorre que a bem dizer somente a camada de catalisador aplicada sobre o lado de gás bruto contribui para o desempenho do sistema, já que o NO₂ formado cataliticamente no lado de gás puro não pode mais entrar em contato com a fuligem separada no lado de gás bruto e dentro do material filtrante.

[0014] Um outro problema do revestimento do filtro de partículas é que as superfícies geométricas do filtro são menores do que as superfícies dos substratos de catalisador normalmente utilizados. O motivo disso reside no fato de os filtros precisarem de seções transversais livres relativamente grandes e conseqüentemente de volume livre no lado de gás bruto, para armazenar fuligem e cinzas de óleo de motor. Se forem utilizados substratos filtrantes cerâmicos, isso será feito através de uma estrutura celular pequena de 50cpsi-200cpsi. Por outro lado, catalisadores puros são normalmente executados com espessuras celulares de 400cpsi-900scpsi. Com a elevação de 50cpsi para 900 cpsi obtém-se um aumento da superfície geométrica de $1\text{m}^2/\text{l}$ para $4\text{m}^2/\text{l}$, tornando possíveis aumentos de conversão nos catalisadores.

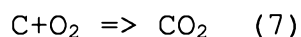
[0015] Por esses motivos, não se pode dispensar um catalisador de oxidação NO antes do filtro de partículas, apesar do revestimento catalítico do filtro, de forma que resulte um volume construtivo relativamente grande. Esse é o caso quando os catalisadores de oxidação NO e os filtros de partículas formam uma unidade construtiva, em que a área de entrada do filtro de partículas é projetada como catalisador de oxidação NO (DE 10327030 A1).

[0016] Embora através dessa medida seja possível uma oxidação de fuligem até temperaturas de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, existe casos de aplicação, nos quais não são alcançadas até mesmo essas temperaturas e, portanto, não se pode garantir uma função segura do filtro de partículas. Isso ocorre normalmente em motores pouco carregados e mal instalados em veículos, por exemplo, no caso de automóveis de passeio, ônibus de carreira ou carros de lixo, que apresentam ainda elevadas porcentagens

de ponto morto.

[0017] Por isso, principalmente em tais casos, é empregada uma segunda opção da regeneração de filtro de partículas: ela reside em elevar a temperatura de gás de escape. Isso pode ser obtido normalmente mediante a adição de hidrocarbonetos em curso ascendente de catalisadores de oxidação. Através da oxidação exotérmica do hidrocarbonato nos catalisadores ocorre uma elevação importante de temperatura.

[0018] Se através disso se obter um aumento de temperatura para acima de 600°C, então ocorrerá uma oxidação do carbono com auxílio de oxigênio.



[0019] Naturalmente, no caso dessa assim chamada regeneração de filtro "ativa" existe o risco de ocorrer através da separação da fuligem uma forte elevação de temperatura, incontrolada para até 1000°C, e consequentemente, na maioria das vezes uma danificação do filtro de partículas e/ou de catalisadores conectados em série.

[0020] Como o aumento de temperatura deve ser mantido por vários minutos para assegurar uma oxidação quantitativa das partículas de fuligem, a demanda de hidrocarbonetos não é irrelevante e já que normalmente o combustível do motor de combustão interna é empregado como fonte de hidrocarboneto, piora seu grau de eficácia.

[0021] A adição dos hidrocarbonetos pode ser feita através de uma dose de injeção separada, aplicada no trato do gás de escape. Uma outra possibilidade reside no fato de gerar elevadas emissões de hidrocarboneto através de uma injeção posterior do combustível na câmara de combustão.

[0022] Para cumprir as normas de gás de escape futuramente válidas, é necessária a aplicação simultânea tanto de arranjos para a redução da emissão de óxido de nitrogênio, como também de arranjos para a redução da emissão de partículas de matéria sólida.

[0023] Uma solução reside no fato de revestir o filtro de partículas com material SCR ativo (documento JP 2004-376102). Neste caso, a aplicação de V_2O_5 como componente ativo SCR se mostra difícil. A razão para isso reside na pouca estabilidade térmica desses catalisadores. Assim, no caso de temperatura de gás de escape acima de 650 °C ocorre a sublimação de V_2O_5 . Como essas temperaturas, conforme já descrito acima, podem ocorrer em filtros de partículas, para estas e outras aplicações a elevadas temperaturas, são utilizados catalisadores contendo ferro, cobalto ou cobre. Mostrou-se especialmente vantajoso nesse contexto integrar esses metais de transição através de troca iônica em zeólita (documento DE 3 912 596 C2). Devido à superfície muito extensa da zeólita obtém-se com isso uma ampliação considerável da superfície ativa e consequentemente, especialmente a baixas temperaturas, um grande aumento das conversões possíveis.

[0024] A desvantagem desses catalisadores contendo metais de transição reside no fato de eles formarem na presença de cloreto e hidrocarbonetos na faixa de temperatura entre 200-400 °C, dibenzo-dioxina (PCDD) ou dibenzo-furano (PCDF) policlorinatado altamente tóxicos.

[0025] No veículo, o cloreto necessário para a formação de dioxina, por exemplo, bio-combustíveis, o óleo do motor ou o ar de aspiração (dispersão de sal no inverno, dirigir próximo

à costa), chega até o gás de escape e conseqüentemente até os catalisadores. Os hidrocarbonetos necessário para a formação de PCDD e PCDF ficam contidos no gás de escape devido à combustão incompleta do combustível.

[0026] A tarefa da invenção reside em impedir ou reduzir a formação desses poluentes.

[0027] O dispositivo, de acordo com a invenção, soluciona o problema da formação de dioxinas e furanos em catalisadores com metais de transição, especialmente ferro e/ou cobre e/ou cobalto, de acordo com a parte caracterizante da reivindicação 1. Arranjos vantajosos do dispositivo constam nas reivindicações dependentes.

[0028] Método para a fabricação do dispositivo, de acordo com a invenção, são caracterizados nas reivindicações 23 a 24.

[0029] A idéia básica reside em impedir os hidrocarbonetos, especialmente aromáticos, contendo benzol, opcionalmente já clorinados, que representam substâncias precursoras de dioxina, de entrarem em contato com os metais de transição que formam PCDD ou PCDF a fim de evitar a produção de PCDDs e PCDFs.

[0030] Neste caso, é colocada ou aplicada uma peneira molecular em curso ascendente do catalisador contendo metal de transição e/ou sobre este, por exemplo, como camada. Os poros da peneira molecular, através dos quais os reagentes precisam difundir a partir da circulação de gás na superfície de catalisador, são projetados de tal forma que eles são menores do que o diâmetro molecular das substâncias precursoras de PCDD e PCDF contendo hidrocarboneto ou PCDD ou PCDF, mas maiores do que o diâmetro molecular de NO, NO₂, O₂.

Desse modo, as moléculas necessárias para a reação no catalisador contendo metal de transição, por exemplo, catalisador SCR, podem alcançar o catalisador contendo metal de transição situado em curso descendente em relação à peneira molecular e/ou sob a peneira molecular, enquanto os hidrocarbonetos responsáveis pela formação de dioxina são mantidos distantes da peneira molecular, devido à obstrução estérica. Para tanto, as moléculas NO, NO₂, O₂ e NH₃ relevantes para as reações no catalisador contendo metal de transição, por exemplo, em um catalisador SCR, apresentam diâmetro de 1,5Å - 3Å, enquanto aquelas relevantes para os hidrocarbonetos aromáticos, dioxinas e furanos se situam em 12Å - 26Å, ou seja, os diâmetros de poro da peneira molecular devem ser selecionados por isso vantajosamente entre 3Å e 12Å.

[0031] A peneira molecular pode ser disposta como camada de peneira molecular diretamente sobre o catalisador contendo metal de transição ou sobre um suporte disposto em curso ascendente a este, de forma a se obter vantajosamente a estabilidade necessária para as espessuras pequenas de camada desejadas.

[0032] Os diâmetros de poros definidos da peneira molecular podem ser representados de forma relativamente simples através do uso de zeólitas. Através do arranjo seletivo dos tetraedros AlO₄ e SiO₄ podem ser criadas diferentes constantes em treliça assim como estruturas e, portanto, seções transversais de canal.

[0033] Além disso, é possível a aplicação de silicatos, silicatos metálicos, aluminatos, aluminatos metálicos, silicofosfatos, silicofosfatos de metal, silico-alumino-

fosfatos, alumino-fosfatos, alumino-fosfatos de metal, e silicatos de alumínio como peneira molecular.

[0034] Para a peneira molecular mostraram-se especialmente vantajosas estruturas em treliça do tipo AEN, OSI, EPI, ERI, FER, FAU, OFF, MFI, LTL, VFI, MAS, MEI, EMT, CHA, KFI, BEA, MFS, MEL, MTW, EUO, MTT, HEU, FER, TON e MOR. As designações acima correspondem à nomenclatura IZA, sendo que IZA representa International Zeolite Association.

[0035] Para a concretização das peneiras moleculares como zeólita, essas estruturas em treliça contém, entre outras, tipos de zeólita como mordenita, epistilbita, cabazita, erionita, mazzita, ferrierita, faujasita, ofretita, ZSM-5, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-34, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-50, Omega, beta, zeólito A, zeólito L, zeólito Y, zeólito X, ZK-4, ZK-5, ZK-14, ZK-20, ZK-21 e ZK-22. Os tipos de zeólita acima citados podem ser utilizados vantajosamente individualmente ou em qualquer combinação, como material de peneira molecular.

[0036] A espessura de camada média da peneira molecular ou da camada de peneira molecular deve ser de 3Å, neste caso. Como as moléculas NO, NO₂, O₂ e NH₃, necessárias para a reação SCR podem difundir primeiramente somente através da camada de peneira molecular, isso pode chegar a uma limitação das conversões de NO_x, sobretudo sob elevadas temperaturas, devido a difusão de poros. Para não aumentar desnecessariamente a influência da difusão de poros, a espessura média da peneira molecular ou da camada de peneira molecular não poder ultrapassar, portanto 5 µm. Correspondentemente, a espessura de camada da camada do catalisador situa-se em um catalisador executado por

revestimento ou extrusão, normalmente entre 5 µm - 500 µm.

[0037] Para melhorar as conversões no catalisador contendo metal de transição, é conveniente, integrar os metais de transição que agem como componentes ativos, por exemplo, cobre e/ou ferro e/ou cobalto, igualmente em uma matriz de zeólita, especialmente do tipo MFI e/ou BEA. Neste caso, deve-se observar atentamente ao fato de a peneira molecular ou a camada de peneira molecular não apresentar metais de transição que formam PCDD ou PCDF ou pelo menos, apresentar uma quantidade de tais componentes menor do que o catalisador contendo metal de transição. No caso de uma combinação de um catalisador SCR, com uma camada de peneira molecular, uma vez que o cobre apresenta uma taxa de formação de PCDD maior do que ferro pode ser combinada uma camada de catalisador contendo cobre e uma camada de peneira molecular contendo ferro.

[0038] A fabricação de catalisadores contendo zeólita é descrita no documento DE 3912596C2, EP 0311066 e EP 003486 e, portanto, conhecida pelo habilitado na técnica.

[0039] O tipo de zeólita do catalisador e da peneira molecular ou da camada de peneira molecular podem ser iguais ou diferentes dependendo do caso de aplicação.

[0040] Os catalisadores podem ser fabricados por extrusão ou por revestimento de um suporte cerâmico ou metálico. Através da extrusão normalmente resultam catalisadores alveolares com canais de circulação paralelos (DE 22 22 468 C2), enquanto que a forma e o alinhamento dos canais de circulação no caso do uso de suportes de catalisador podem ser livremente selecionados.

[0041] Após a secagem e/ou calcinação dos catalisadores,

em uma etapa subsequente de trabalho é formada a camada de peneira molecular. Neste caso, existem dois métodos diferentes para escolha:

[0042] Por um lado, é possível a aplicação de uma camada de peneira molecular, semelhantemente ao revestimento de substratos com washcoat de catalisador. Em seguida essa camada, analogamente aos catalisadores, precisa ser secada e calcinada a fim de poder assegurar uma união estável e sólida entre a camada de peneira molecular e o catalisador. Se forem utilizadas zeólitas para a camada de peneira molecular, o revestimento se oferece com auxílio de uma suspensão contendo zeólita. A espessura média de uma camada aplicada desse modo, situa-se normalmente na faixa de 0,5 μm - 5 μm .

[0043] A camada de peneira molecular pode conter adicionalmente componentes ativos que possibilitam uma oxidação de hidrocarbonetos e/ou PCDD e/ou PCDF. Fazem parte, entre outros, elementos do grupo metálico platina, tungstênio, titânio, lantânio, molibdênio, cério ou manganês. Na ligação dos elementos em uma estrutura de zeólita as temperaturas de sublimação aumentam consideravelmente devido às elevadas pressões de vapor dentro da estrutura de poros, de forma que a aplicação propriamente dita de vanádio torna-se possível dentro da camada de peneira molecular até 750 °C.

[0044] Uma outra possibilidade para a formação da camada de peneira molecular reside, sobretudo no caso do uso de catalisadores SCR contendo zeólita, no fato de substituir a concentração de pelo menos um metal de transição na superfície do catalisador através da troca iônica por um outro íon, que não possui ou possui apenas uma mínima atividade de formação de PCDD ou PCDF. No caso mais simples

isso é possível mediante introdução de um fluido ácido. Desse modo, os íons de metal de transição na estrutura de zeólita são substituídos por prótons do fluido ácido.

[0045] Como zeólitas contendo hidrogênio são pouco estáveis, os prótons são substituídos em seguida por cátions metálicos com mínima atividade formadora de PCDD ou PCDF e/ou atividade de oxidação de hidrocarboneto. Conforme já descrito acima, neste caso temos elementos do grupo metal platina, tungstênio, titânio, lantânio, molibdênio, cério, manganês ou vanádio. Além disso, podem ser utilizados também cátions não metálicos. Dependendo da afinidade desses elementos é possível dispensar a etapa intermediária da protonização, sendo os metais de transição diretamente substituídos pela escolha de um valor de pH apropriado. Camadas de peneira molecular produzidas através da troca iônica podem ser feitas extremamente finas, de forma que sua espessura de camada medida situa-se normalmente entre 3Å e 1 µm.

[0046] Temos como outra possibilidade para reduzir o espaço de instalação, revestir filtros de partículas com material de catalisador contendo metal de transição e em seguida provê-los com uma camada de peneira molecular, por exemplo, por impregnação, troca iônica ou revestimento. Neste caso, deve-se observar sobretudo o fato de após o revestimento serem disponibilizados ainda canais de circulação dentro do filtro de partículas a fim de evitar uma contra-pressão de gás de escape desnecessariamente elevada. Por essa razão, a circulação de gás de escape dentro da estrutura filtrante, deve passar ao lado dos poros da peneira molecular e não através deles, de forma que os reagentes, analogamente aos processos acima descritos em substratos de

catalisador, penetrem somente nos poros de peneira molecular através de processos de difusão, alcançando assim a camada de catalisador situada abaixo. Isso poder ser obtido por exemplo, através de uma porosidade elevada da camada de peneira molecular. Podendo produzir essa porosidade elevada por exemplo, pela mistura de cargas formando o washcoat, obtém-se os aditivos de washcoat de elevada porosidade, que se volatizam na calcinação ou que são livres de zeólita através da mistura, e/ou a mistura de tipos de zeólita de elevada porosidade e/ou de grande diâmetro de poros. Uma outra possibilidade reside, no caso de substrato de filtro altamente poroso, em realizar um revestimento do material filtrante fino e que não cobre ou fecha completamente o substrato de filtro com o material de catalisador contendo metal de transição, de forma que dentro do substrato de filtro ainda permaneçam canais de circulação suficientemente livres. No caso da formação subsequente da camada de peneira molecular deve-se observar atentamente o fato de esta camada não fechar os canais de circulação livres, mas de situar-se sobre a superfície livremente acessível da camada de catalisador contendo metal de transição, apenas como camada fina. Vantajosamente isso é possível no caso de catalisadores contendo zeólita através da troca iônica já acima descrita, na superfície do catalisador. Como também já também mostrado, deve-se observar atentamente o fato de o diâmetro de poros da peneira molecular ser de tal maneira selecionado que as grandes substâncias precursoras de PCDD e PCDF contendo hidrocarbonetos não podem atravessar a camada de peneira molecular, enquanto que isso é possível para os componentes de gás de escape menores e inofensivos como oxigênio,

nitrogênio, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, água, amoníaco e monóxido de carbono. Se não for possível produzir a camada de peneira molecular sobre o catalisador contendo metal de transição através da troca iônica, então deverá ser realizado um revestimento separado do catalisador com material de peneira molecular.

[0047] O filtro de partículas, sobre o qual a camada de catalisador contendo metal de transição fica disposta com a camada de peneira molecular ali sobre ele, pode ser composto vantajosamente de metal sinterizado e/ou cerâmica e/ou espuma filtrante e/ou fibras cerâmicas e/ou fibras de quartzo e/ou fibras de vidro e/ou carbeto de silício e/ou de titanato de alumínio.

[0048] A solução descrita anteriormente, representa uma possibilidade especialmente barata, com economia de espaço e portanto vantajosa, de combinar permanentemente a camada de peneira molecular e a camada de catalisador contendo metal de transição, por exemplo, camada de catalisador SCR-ativa, sobre um substrato de catalisador e/ou sobre um filtro de partículas, de forma que elas não possam ser separadas entre si sem que sejam danificadas.

[0049] Naturalmente existe também a possibilidade de colocar a peneira molecular e o catalisador contendo metal de transição, por exemplo, catalisador SCR, sobre dois componentes separados, sendo que o gás de escape completo é conduzido através dos poros da peneira molecular, o que provoca uma contrapressão de gás de escape bem mais elevada do que no caso das soluções acima descritas. No caso do arranjo separado da peneira molecular em curso ascendente em relação ao catalisador contendo metal de transição, deve-se

observar atentamente o fato de o gás de escape ser isento de partículas sólidas, como por exemplo, fuligem, já que caso contrário ocorreria o entupimento dos poros da peneira molecular. Isso pode ser obtido, por exemplo, através do arranjo da peneira molecular em curso descendente de um filtro de partículas e em curso ascendente em relação ao catalisador contendo metal de transição, por exemplo, catalisador SCR. No caso de um arranjo desse tipo, a peneira molecular também pode ser combinada vantajosamente com o filtro de partículas, no qual a peneira molecular é aplicada como camada sobre o lado de fluxo de saída do filtro de partículas, de forma que a peneira molecular e o filtro de partículas formem uma unidade que não pode ser separada sem ser danificada. Neste caso, o revestimento deve ser realizado de tal forma que os poros do filtro de partículas sejam fechados em seu lado de fluxo de saída totalmente através da peneira molecular, de forma que o gás de escape tenha que circular pelos poros da peneira molecular. Naturalmente, neste caso é muitas vezes necessário, especialmente em concentrações elevadas de hidrocarboneto no gás de escape, que a peneira molecular possua uma atividade de oxidação de hidrocarboneto, já que caso contrário ocorreria um entupimento dos poros da peneira molecular através de hidrocarbonetos não queimados. Como componentes ativos podem ser empregados, conforme já descrito acima, elementos do grupo metal platina, tungstênio, titânio, lantânio, molibdênio, cério ou manganês.

[0050] Embora na descrição acima referida destacou-se em parte catalisadores para a redução catalítica seletiva (catalisadores SCR), deve-se ressaltar que os procedimentos

anteriormente descritos podem ser empregados em todos os catalisadores contendo metal de transição, nos quais observa-se uma formação de PCDD e/ou PCDF.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispositivo para reduzir a formação de dibenzo-dioxinas policlorinadas e dibenzo-furanos policlorinados em um catalisador contendo metal de transição, que é instalado no cano de escape de um motor de combustão interna, caracterizado pelo fato de:

- pelo menos uma peneira molecular, que retém hidrocarbonetos do catalisador contendo metal de transição ser arranjada entre o escape e, pelo menos um catalisador contendo metal de transição, a montante deste último, tal que

- uma peneira molecular ser formada como camada de peneira molecular sobre o catalisador contendo metal de transição, os poros da peneira molecular, através dos quais os reagentes precisam difundir a partir da circulação de gás na superfície de catalisador, sendo selecionados com o diâmetro das passagens livres entre 3Å e 12Å, tais que eles são menores do que o diâmetro molecular das substâncias precursoras de PCDD e PCDF contendo hidrocarboneto ou PCDD ou PCDF, mas maiores do que o diâmetro molecular de NO, NO₂, O₂ e NH₃, desse modo, as moléculas necessárias para a reação no catalisador contendo metal de transição, alcançam o catalisador contendo metal de transição situado embaixo da peneira molecular, enquanto os hidrocarbonetos responsáveis pela formação de dioxina são mantidos distantes do catalisador contendo metal de transição pela peneira molecular, devido à obstrução esférica, e a peneira molecular tendo nenhuma ou apenas uma atividade de formação de PCDD ou PCDF baixa.

2. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o metal de transição ser cobre e/ou ferro e/ou cobalto.

3. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de pelo menos um catalisador ser um catalisador para a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio no escape de um motor de combustão interna com auxílio de amoníaco e/ou agentes de redução liberadores de amônia.

4. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de os metais de transição do catalisador serem incorporados em uma estrutura de zeólita.

5. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de a zeólita ser do tipo MFI e/ou BEA.

6. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de a peneira molecular ser feita com auxílio de zeólitas e/ou silicatos e/ou silicatos de metal e/ou aluminatos e/ou aluminatos metálicos e/ou silicofosfatos e/ou silicofosfatos de metal e/ou silico-alumino-fosfatos e/ou alumino-fosfatos e/ou alumino-fosfatos de metal e/ou silicatos de alumínio.

7. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de a peneira molecular apresentar estruturas em treliça do tipo AEN e/ou OSI e/ou EPI e/ou ERI e/ou FER e/ou FAU e/ou OFF e/ou MFI e/ou LTL e/ou VFI e/ou MAZ e/ou MEI e/ou EMT e/ou CHA e/ou KFI e/ou BEA e/ou MFS e/ou MEL e/ou MTW e/ou EUO e/ou MTT e/ou HEU e/ou FER e/ou TON e/ou MOR.

8. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de a peneira molecular ser feita de zeólitas do tipo mordenita e/ou epistilbita e/ou

cabazita e/ou erionita e/ou mazzita e/ou ferrierita e/ou faujasita e/ou ofretita e/ou ZSM-3 e/ou ZSM-4 e/ou ZSM-5 e/ou ZSM-12 e/ou ZSM-18 e/ou ZSM-20 e/ou ZSM-22 e/ou ZSM-23 e/ou ZSM-34 e/ou ZSM-35 e/ou ZSM-38 e/ou ZSM-48 e/ou ZSM-50 e/ou Omega e/ou beta e/ou zeólito A e/ou zeólito L e/ou zeólito Y e/ou zeólito X e/ou ZK-4 e/ou ZK-5 e/ou ZK-14 e/ou ZK-20 e/ou ZK-21 e/ou ZK-22, isoladamente ou em qualquer combinação.

9. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de a concentração de pelo menos um metal de transição na camada de peneira molecular ser menor do que no catalisador contendo metal de transição.

10. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de no catalisador contendo metal de transição a concentração de cobre ser maior do que na camada de peneira molecular e/ou de na camada de peneira molecular a concentração de ferro ser maior do que no catalisador contendo metal de transição.

11. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de o catalisador contendo metal de transição e a camada de peneira molecular estarem ligados entre si e de não poderem ser separados um do outro sem danificações.

12. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de a peneira molecular apresentar meios de oxidação de hidrocarbonetos.

13. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de na peneira molecular estar presentes elementos do grupo metal platina e/ou tungstênio e/ou titânio e/ou lantânio e/ou

molibdênio e/ou cério e/ou manganês e/ou vanádio.

14. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de o catalisador contendo metal de transição e/ou a camada de peneira molecular ser disposto sobre um filtro de partículas.

15. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado pelo fato de o catalisador contendo metal de transição e a camada de peneira molecular ser disposto abaixo de um filtro de partículas.

16. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, caracterizado pelo fato de o filtro de partículas ser feito de metal e/ou de metal sinterizado e/ou cerâmica e/ou espuma e/ou fibras cerâmicas e/ou fibras de quartzo e/ou fibras de vidro e/ou carbetto de silício e/ou de titanato de alumínio.

17. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado pelo fato de a espessura média da peneira molecular e da camada de peneira molecular ser de pelo menos 3Å, mas no máximo 5 µm.

18. Método para a fabricação de um dispositivo para reduzir a formação de dibenzo-dioxinas policlorinadas e dibenzofuranos policlorinados em um catalisador contendo metal de transição, conforme definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador contendo metal de transição ser fabricado por extrusão de um material de zeólita trocado por metal de transição, ou por revestimento de um suporte, especialmente cerâmico ou metálico, com um material de zeólita trocado por metal de transição, e de a concentração de pelo menos um metal de transição na superfície de catalisador contendo zeólita ser trocada

mediante troca iônica por um outro metal, que não ou apenas possui uma pequena atividade de formação de PCDD ou PCDF, ou por cátions não metálicos, especialmente prótons, de forma que se forme na superfície de catalisador uma camada de peneira molecular.