



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

(11) PI 0921675-8 B1



(22) Data do Depósito: 05/11/2009

(45) Data de Concessão: 05/12/2017

(54) Título: ARTIGO CATALÍTICO, SISTEMA DE TRATAMENTO DE GÁS DE EXAUSTÃO, PROCESSO PARA REDUZIR NOX EM UMA CORRENTE DE GÁS, E, MÉTODO PARA PRODUZIR O ARTIGO CATALÍTICO

(51) Int.Cl.: B01J 29/70; B01J 29/76; B01J 29/74; B01J 37/30; B01D 53/56

(30) Prioridade Unionista: 04/11/2009 US 12/612142, 06/11/2008 US 61/111960

(73) Titular(es): BASF CORPORATION

(72) Inventor(es): IVOR BULL; AHMAD MOINI; MUKTA RAI

“ARTIGO CATALÍTICO, SISTEMA DE TRATAMENTO DE GÁS DE EXAUSTÃO, PROCESSO PARA REDUZIR NOX EM UMA CORRENTE DE GÁS, E, MÉTODO PARA PRODUZIR O ARTIGO CATALÍTICO”
REFERÊNCIA CRUZADA PARA PEDIDOS RELACIONADOS

5 Este pedido reivindica em benefício do Pedido Provisório U.S. nº 61/111.960, depositado em 06 de novembro de 2008, todo o conteúdo do que está aqui incorporado por referência em sua totalidade.

CAMPO TÉCNICO

10 As modalidades da invenção referem-se os zeólitos, que têm a estrutura de cristal de CHA, métodos para a sua preparação e artigos catalíticos e sistemas com estes zeólitos. Mais especificamente, as modalidades da invenção dizem respeito aos catalisadores de zeólito de CHA, métodos para sua preparação, e sua utilização em sistemas de tratamento de gases de descarga.

15 FUNDAMENTOS

As zeólitos são materiais aluminossilicatos cristalinos com tamanhos de poros bastante uniforme, que, dependendo do tipo de zeólito, o tipo e quantidade de cátions incluídos na rede das zeólitos, normalmente variam de cerca de 3 a 10 Angstroms de diâmetro. Tanto os zeólitos sintéticos quanto os zeólitos naturais e sua utilização na promoção de certas reações, incluindo a redução seletiva de óxidos de nitrogênio com amônia na presença de oxigênio, são bem conhecidas na técnica.

Um zeólito especial, que é usado como catalisador é a chabazita (CHA). Métodos para a sua preparação são conhecidos na técnica. 25 Por exemplo, a Patente U.S. nº 4.544.538 para Zonas divulga a preparação sintética da forma com alto teor de sílica (razão de Si/Al de ~15-30) de chabazita conhecida como SSZ-13, é preparado usando uma síntese hidrotérmica organicamente modelada (N5 N 5N-trimetil-1 adamantamônio) em alta temperatura (~150°C) e pressão autógena.

Há um desejo de obter e/ou preparar catalisadores de CHA por outros processos que não o processo de síntese hidrotérmica organicamente modelada usado para preparar a CHA SSZ-13 com alto teor de sílica. Desta forma, é possível que os catalisadores de CHA possam ser obtidos e/ou 5 preparados de uma forma mais acessível e econômica. Além disso, catalisadores de CHA obtidos a partir de fontes que não utilizam a síntese hidrotérmica de modelo orgânico.

SUMÁRIO

Aspectos da presente invenção são direcionados para os 10 zeólitos que têm a estrutura de cristal de CHA (conforme definido pela International Zeolite Association), os processos de preparação destes zeólitos, os artigos catalíticos compreendendo estes zeólitos, e sistemas de tratamento de gás de descarga e métodos de incorporação destes artigos catalíticos. Os 15 artigos de catalisador podem ser parte de um sistema de tratamento de gás de descarga utilizado para tratar o fluxo de gases de descarga, especialmente aqueles provenientes de gasolina ou diesel.

Assim, um aspecto da presente invenção é direcionado a um artigo de catalisador compreendendo um zeólito tendo a estrutura de cristal de CHA disposta sobre um substrato operativo para reduzir NO_x, no qual o 20 zeólito é uma chabazita com teor baixo de sílica e com um teor de álcali baixo. O zeólito tem uma razão de sílica e alumina baixa, por exemplo, abaixo de 15, mais especificamente abaixo de 10, mais especificamente ainda abaixo de 5. Qualquer substrato pode ser usado para a disposição do zeólito, incluindo, por exemplo, substratos alveolares, substratos de espuma, e filtros 25 de fuligem.

Em algumas modalidades, o zeólito é uma chabazita não-sintética, de ocorrência natural, como a chabazita de Bowie. Em outras modalidades, o zeólito é uma chabazita sintética. O zeólito pode ser modificado com um ou mais cátions de metal. Metais apropriados incluem

qualquer metal com potencial de reação de oxidação ativo, incluindo, mas sem limitar a, cobre, ferro e cobalto. O zeólito pode ser modificado por qualquer método conhecido na técnica, como a troca iônica.

Outro aspecto da presente invenção é dirigido a um sistema de tratamento do gás de descarga compreendendo um artigo catalisador compreendendo um zeólito com estrutura de cristal de CHA disposta sobre um substrato operativo para reduzir NO_x, no qual o zeólito é uma chabazita com baixo teor de sílica. Em várias modalidades, o artigo catalisador está em comunicação fluida com outros componentes de tratamento do gás, tal como 5 um catalisador de oxidação, um catalisador SCR, um catalisador AMOX, um filtro de fuligem, etc.

Outro aspecto da presente invenção é direcionado ao processo para redução de NO_x em um fluxo de gás compreendendo o contato do fluxo de gás com o artigo catalítico de acordo com a reivindicação 15 compreendendo um zeólito com estrutura de cristal de CHA disposta sobre um substrato operativo para reduzir NO_x, no qual o zeólito é uma chabazita com baixo teor de sílica. Em algumas modalidades, o fluxo de gás está em contato com o artigo de exaustão na presença de NH₃, fornecendo deste modo um sistema de redução catalítica seletiva (SCR).

Outro aspecto da presente invenção é dirigido a um processo 20 para preparação de artigo catalítico compreendendo a aplicação de um zeólito com estrutura de cristal de CHA como um revestimento para um substrato, no qual o zeólito é uma chabazita com baixo teor de sílica e tem um baixo teor de álcali conforme descrito neste documento. Em algumas modalidades, o 25 revestimento ainda compreende um aglutinante. Ainda em outras modalidades, o revestimento ainda compreende um suporte de óxido de metal refratário. Um componente de metal do grupo da platina pode ser disposto no suporte de óxido de metal refratário para a função de catalisador adicional.

Em algumas modalidades, o zeólito do artigo catalítico é

fornecido por um processo que compreende misturar uma fonte de alumina, uma fonte de sílica, e um ou mais fontes de sódio, potássio e TMA para formar um gel aquoso, e cristalizar o gel através do aquecimento da forma do zeólito. Em modalidades específicas, o processo é realizado a uma 5 temperatura abaixo de 100°C à pressão atmosférica. Em outras modalidades, o zeólito pode ser realizado utilizando um processo de síntese hidrotermal orgânica modelada na presença de, por exemplo, KOH, NaOH e hidróxido de tetrametilamônio. Em um ou mais modalidades, o zeólito do artigo catalisador 10 é misturado com um segundo zeólito, tendo este zeólito a estrutura de cristal de CHA e tendo uma razão molar de sílica para alumina superior a 15, conforme descrito mais adiante

Outro aspecto da invenção refere aos métodos de realização de catalisadores do tipo descrito acima, incluindo troca iônica com uma forma de álcali de um zeólito tendo a estrutura de cristal de CHA contendo um teor de 15 álcali inicial com uma solução para reduzir o teor de álcali; calcinação do zeólito de íon trocada com o teor de álcali reduzido para fornecer um zeólito calcinado e subsequentemente troca iônica do zeólito calcinado com uma solução para reduzir o teor de álcali para fornecer o zeólito com uma razão molar de sílica para alumina de inferior a cerca de 15 e um teor de álcali 20 inferior a cerca de 3 porcento em peso. Em modalidades específicas, a solução é uma solução de sal de amônio, e a calcinação ocorre a uma temperatura de pelo menos cerca de 350°C por pelo menos cerca de uma hora. Em uma ou mais modalidades, os métodos podem ainda compreender uma troca de íons de metal com uma solução de ferro ou cobre para fornecer um zeólito 25 promovido por metal.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Fig. 1 é um gráfico representando dados normalizados para conversão de NOx (%) versus temperatura para artigo catalítico SCR de CuSynCHA fresco e envelhecido realizado em conformidade com a presente

invenção em comparação com um artigo catalisador Fe-Beta SCR;

A Fig. 2 é um gráfico representando a conversão de NOx (%) versus temperatura para artigos catalíticos SCR de CuNatCHA fresco e envelhecido realizado de acordo com as modalidades da presente invenção em relação ao artigo catalítico Fe-Beta SCR fresco e envelhecido;

A Fig. 3 é um gráfico representando a conversão de NOx e N₂O realizada versus a temperatura para artigos catalíticos SCR de CuNatCHA fresco e envelhecido realizado de acordo com as modalidades da presente invenção, e

As Figs. 4A-C representam vários sistemas de tratamento de gases de descarga compreendendo os artigos catalíticos realizados de acordo com a presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Antes de descrever várias modalidades de exemplo da invenção, é preciso entender que a invenção não se limita aos detalhes das etapas de construção ou processo definidas na descrição a seguir. A invenção é capaz de outras modalidades e de ser praticada ou a ser realizada de diversas maneiras.

Aspectos da presente invenção são direcionados para os zeólitos de CHA e seu uso em artigos catalíticos, tais como catalisadores SCR. Tais artigos catalíticos encontram utilidade particular no tratamento de fluxo de gases de descarga, especialmente aqueles provenientes de motores a gasolina ou diesel. Os depositantes descobriram que os artigos catalíticos realizados pelos processos aqui divulgados apresentam excelente estabilidade hidrotérmica e alta atividade catalítica sobre uma ampla faixa de temperatura. Quando comparado com outros catalisadores zeolíticos que encontram aplicação neste domínio, tais como zeólitos Fe-Beta, materiais catalíticos de CHA de acordo com modalidades da presente invenção oferecem melhora da atividade em baixa temperatura e estabilidade hidrotérmica. Além disso, os

materiais catalíticos divulgados neste documento podem ser preparados de uma forma mais acessível e econômica que catalisadores de CHA SSZ-13. Anteriormente, acreditava-se que os zeólitos de CHA com baixa razão Si/ Al não apresentavam conversão de NOx suficientes e/ou estabilidade hidrotérmica para serem utilizados como catalisadores de redução de NOx. De acordo com uma ou mais modalidades da invenção, zeólitos de CHA com baixa razão Si/Al com baixo teor de álcali apresentam boa estabilidade hidrotérmica e conversão de NOx superior a pelo menos cerca de 50%.

ZEÓLITOS

As zeólitos usadas para preparar os materiais catalíticos aqui divulgados têm estrutura de cristal de CHA. Em modalidades específicas, a razão Si/Al do zeólito de CHA é baixa, mais particularmente menor que a da CHA SSZ-13. A razão Si/Al do zeólito de CHA é especificamente inferior a cerca de 15, mais especificamente, menor que de cerca de 10, mais especificamente menor que de cerca de 5. Os depositantes descobriram que estes zeólitos de CHA podem ser rápida e economicamente obtidos de fontes naturais ou sintéticas, preparados com processos distintos daqueles usados para preparar zeólitos de CHA com altas razões Si/Al, como CHA SSZ-13. Em uma ou mais modalidades, o zeólito de CHA tem uma baixa razão Si/Al e também tem um baixo teor de álcali. Conforme utilizado aqui, teor de álcali é expresso em relação à % em peso em termos para os respectivos óxidos para sódio, cálcio e potássio presentes como cátions no zeólito. Em um ou mais modalidades, estes zeólitos de CHA apresentam boa estabilidade hidrotérmica e conversão de NOx para uso como catalisador de redução de NOx

Assim, em algumas modalidades, o zeólito de CHA é uma chabazita não-sintética, que ocorre naturalmente. Qualquer chabazita natural pode ser usada. Uma forma particularmente útil é chabazita de Bowie. Em algumas modalidades, a chabazita natural é purificada antes do processamento. Em outras modalidades, a chabazita natural é utilizada não

purificada, que pode oferecer benefícios catalíticos como metas para envenenamento por HC ou S e, portanto, protege os artigos catalíticos da desativação.

Como alternativa à chabazita natural, o zeólito pode ser uma CHA sintético. Em modalidades específicas, o processo usado para preparar o zeólito de CHA sintético é um processo que não utiliza síntese hidrotérmica organicamente modelada usada para preparar zeólitos de CHA com alto teor de sílica, como CHA SSZ-13. A forma sintética da chabazita pode ser preparada por um processo que compreende misturar uma fonte de alumina, uma fonte de sílica, e um ou mais fontes de sódio, potássio e íons tetrametilamônio (TMA) para formar um gel aquoso, e cristalizar o gel através do aquecimento da forma de zeólito. Fontes de sílica típicas incluem vários tipos de sílica, sílica precipitada, silício coloidal, assim como alcóxidos de sílica. Fontes de alumina típicas incluem boehmitas, pseudo-boehmitas, hidróxidos de alumínio, sais de alumínio, como sulfato de alumínio, e alcóxidos de alumínio. Hidróxido de sódio e/ou hidróxido de potássio pode ser adicionado à mistura de reação, mas não é necessário, em modalidades específicas, o processo é realizado a uma temperatura inferior a cerca de 100°C à pressão atmosférica. No entanto, verificou-se que a CHA sintética adequada tendo a razão Si/Al específica pode ser obtida usando síntese hidrotérmica organicamente modelada na presença de, por exemplo, KOH, NaOH e hidróxido de tetrametilamônio.

Ao final da reação de síntese, o produto de CHA é geralmente filtrado e lavado com água. Alternativamente, o produto pode ser centrifugado. Aditivos orgânicos podem ser usados para ajudar com o tratamento e o isolamento do produto sólido. Secagem por pulverizador é um passo opcional no processamento do produto. O produto sólido é geralmente tratado termicamente em ar ou nitrogênio. Alternativamente, cada tratamento de gases pode ser aplicado em várias seqüências, ou misturas de gases pode

ser aplicada. O produto pode ser calcinado. Temperaturas de calcinação típicas estão entre 400°C a 700°C.

A chabazita natural ou sintética pode ser modificada por um ou mais cátions de metal. Metais apropriados incluem qualquer metal de reação de oxidação ativo, incluindo, mas não limitado a, cobre, ferro e cobalto. Uma forma específica de chabazita modificada é CuCHA. CHA natural Cu-modificada é aqui denominado "CuNatCHA", enquanto a CHA sintética Cu-modificada é aqui denominado "CuSynCHA". O zeólito pode ser modificado por metal através de qualquer método conhecido na técnica, como a troca iônica.

Em um aspecto da invenção, CuNatCHA e CuSynCHA com uma razão Si/Al baixa também têm um teor de álcali relativamente baixo. Em uma modalidade, o teor de álcali está presente em quantidade menor do que cerca de 6 porcento em peso, mais especificamente, inferior a cerca de 3 porcento em peso, inferior a cerca de 2 porcento em peso, inferior a 1 porcento em peso, inferior a cerca de 0,5 porcento em peso, inferior a cerca de 0,1 porcento em peso ou inferior a 0,05 porcento em peso. O teor de álcali pode ser reduzido para o nível desejado por uma variedade de procedimentos. Em uma modalidade de exemplo, uma forma álcali do zeólito pode ter troca iônica seguida de calcinação seguida de uma troca iônica subsequente. Como aqui utilizadas, a "forma álcali" do zeólito refere-se a um zeólito contendo um teor de metais alcalinos como o Na ou K. Em modalidades específicas, a troca iônica múltipla, por exemplo, dois, três, quatro ou cinco trocas, ocorrem antes de calcinação. Em modalidades específicas, a troca iônica é realizada utilizando um sal de amônio, como nitrato de amônio, para fornecer uma forma de amônio do zeólito. Outros sais apropriados incluem, mas não estão limitados a, acetato de amônio, cloreto, carbonato, citrato, sulfato, e combinações destes. Em modalidades específicas, a calcinação é realizada a uma temperatura de pelo menos cerca de 350°C, 400°C, pelo menos, cerca de

450°C, pelo menos, cerca de 500°C, ou mais ou menos 540°C por pelo menos cerca de 1, 2, 3 ou 4 horas. Temperaturas mais altas podem ser utilizadas para a calcinação após a troca de íon amônio, por exemplo, 600°C e 650°C, 700°C e temperaturas de até cerca de 1000°C. Em uma modalidade específica, a calcinação é realizada após uma troca iônica simples com nitrato de amônio a 5 540°C por pelo menos duas horas, e pelo menos duas trocas iônicas subsequentes são realizadas para fornecer um zeólito com baixo teor de álcali. Foi constatado que uma seqüência de trocas iônicas múltiplas, seguido por calcinação, seguida por pelo menos uma troca iônica após calcinação reduz 10 significativamente o teor de álcali do zeólito. Em modalidades específicas, o teor de álcali é reduzido a menos de cerca de 6, 5, 3, 1, 0,5, 0,1 ou 0,01 porcento em peso. Reduções de porcentagem em peso do teor de óxido alcalino no zeólito fornecem uma CuNatCHA e CuSynCHA com uma razão baixa de Si/Al e baixo teor de álcali que apresenta redução de NOx nos fluxos 15 de gases de descarga superiores a pelo menos cerca de 50%.

Em um ou mais modalidades, o artigo catalítico compreende CuNatCHA ou CuSynCHA com uma baixa razão de Si/Al (por exemplo, menos de 15 ou menos de 10) também têm um número relativamente baixo do teor de álcali (por exemplo, menos de cerca de 6 porcento em peso, 3 20 3 porcento em peso, 1 porcento em peso ou 0,5 porcento em peso, misturado com um zeólito com a estrutura de cristal de CHA de razão de sílica para alumina superior a 15, um exemplo deste sendo SSZ-13. A mistura pode conter qualquer quantidade adequada de cada zeólito para obter a desejada redução de NOx e estabilidade hidrotérmica. Por exemplo, a mistura pode 25 conter até 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% ou 90% em peso de um zeólito com estrutura de cristal de CHA com razão de sílica para alumina maior que cerca de 15. Desejavelmente, o zeólito pode ser promovida com um metal, como ferro ou cobre. A mistura das zeólitos pode ser conseguida através da formação de suspensões separadas dos dois pós de zeólito e mistura

das suspensões, ou formando uma suspensão única com os dois pós. O zeólito particularmente adequado tendo a estrutura de cristal de CHA tem uma razão molar de sílica para alumina maior que cerca de 15 e uma proporção atômica de cobre e alumínio superior a cerca de 0,25. Mais particularmente, a razão molar de sílica para alumina é de aproximadamente 15 para cerca de 256, por exemplo, 15 a 40 ou a 30, e a razão atômica de cobre e alumínio é de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,50, mais concretamente cerca de 0,30 a cerca de 0,50, por exemplo, 0,40. Exemplos destes zeólitos são divulgados na Patente nos Estados Unidos número 7.601.662, todo o conteúdo do qual está aqui incorporado por referência.

Experimentos indicaram que a melhoria do desempenho de artigos catalítico de acordo com modalidades da invenção está associada à carga de Cu. Enquanto Cu pode ser trocado para aumentar o nível de Cu associado aos sítios de troca na estrutura do zeólito, verificou-se que é benéfico deixar Cu não trocado na forma de sal, por exemplo, como CuSO₄ dentro do catalisador zeólito. Após a calcinação, o sal de cobre se decompõe ao que é aqui conhecido como "cobre livre" ou "cobre solúvel". De acordo com uma ou mais modalidades, este cobre livre é ativo e seletivo, resultando na formação de N₂O baixo quando usado no tratamento de um fluxo de gás contendo NOx. Inesperadamente, descobriu-se que este cobre livre fornece maior estabilidade em catalisadores submetidos ao envelhecimento térmico em temperaturas de até cerca de 800°C.

SUBSTRATOS

De acordo com algumas modalidades da presente invenção, os zeólitos de CHA podem estar na forma de partículas catalíticas autossustentáveis. Especificamente, no entanto, os catalisadores de zeólitos de CHA estão dispostos em um substrato para fornecer um artigo catalítico. O substrato pode ser qualquer um desses materiais normalmente utilizados para preparação de catalisadores, e, geralmente compreendem uma estrutura

alveolar metálica ou de cerâmica. Qualquer substrato apropriado pode ser empregado, tal como um substrato monolítico do tipo que possui passagens delgadas paralelas de fluxo de gás que são estendendo-se através de uma face de entrada ou saída do substrato, de modo que as passagens estão abertas para fluxo de fluido através delas (conhecida como fluxo alveolar através de substratos). As passagens, que são essencialmente trajetos retos da entrada do fluido para a saída do mesmo, são definidas por paredes em que o material catalítico é descartado como um revestimento, de forma que os gases que fluem através das passagens se comunicam com o material catalítico. As passagens de fluxo do substrato monolítico são canais de paredes finas, que podem ser de qualquer forma e tamanho transversal adequado, tais como trapezoidais, retangulares, quadradas, sinusoidal, hexagonal, oval, circular, etc. Tais estruturas podem conter de cerca de 60 a 400 ou mais aberturas de entrada de gás (isto é, células) por polegada quadrada de seção transversal.

O substrato também pode ser um substrato de filtro de fluxo de parede, onde os canais são bloqueados, alternadamente, permitindo a entrada de um fluxo gasoso nos canais por uma direção (direção de entrada), fluindo através das paredes do canal e saindo pelos canais da outra direção (direção de saída). Se um substrato de fluxo de parede é utilizado, o sistema resultante será capaz de remover as partículas em suspensão, juntamente com os gases poluentes. O substrato do fluxo de filtro da parede pode ser feito de materiais comumente conhecidas na técnica, tais como cordierita, titanato de alumínio ou carboneto de silício. Entende-se que a carga da composição catalítica sobre um substrato de fluxo de parede irá depender das propriedades do substrato tais como a porosidade e a espessura da parede e, geralmente, será menor do que a carga de um fluxo através do substrato.

O substrato de cerâmica pode ser feito de qualquer material refratário adequado, por exemplo, cordierita, cordierita-alumina, nitreto de silício, mulita de zircônio, espodumênio, sílica alumina-magnésia, silicato de

zircônio, sillimanita, um silicato de magnésio, zircônio, petalita, alumina-alfa, um aluminosilicato e similares.

Substratos também podem ser de natureza metálica e ser compostos por um ou mais metais ou ligas metálicas. Os substratos metálicos 5 podem ser utilizados em várias formas, tais como folha ondulada ou forma monolítica. Suportes metálicos adequados incluem metais resistentes ao calor e ligas de metais como titânio e aço inoxidável, bem como outras ligas em que o ferro é um componente substancial ou principal. Tais ligas podem conter uma ou mais de níquel, cromo e/ou alumínio, e o montante total desses 10 metais pode vantajosamente compreender pelo menos 15 % do peso da liga, por exemplo, 10-25 % em peso de cromo, 3-8 % em peso de alumínio e até 20 % em peso de níquel. As ligas também podem conter pequenas quantidades ou apenas traços de um ou mais metais, como manganês, cobre, vanádio, titânio e similares. A superfície ou os substratos metálicos pode ser oxidado a 15 altas temperaturas, por exemplo, 1000°C e superior, para melhorar a resistência à corrosão das ligas, formando uma camada de óxido na superfície dos substratos. Essa alta temperatura de oxidação-induzida pode aumentar a aderência do suporte de óxido de metal refratário e, através de um catalisador, promover componentes metálicos ao substrato.

20 Em modalidades alternativas, os catalisadores de zeólito de CHA podem ser depositados em um substrato de espuma de células abertas. Tais substratos são bem conhecidos na técnica, e normalmente são formadas 25 de materiais metálicos ou cerâmicos refratários. Os catalisadores também podem ser depositados em um filtro de fuligem para preparar um filtro de fuligem catalisada (CSF/FFC).

PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO REATIVO

Os artigos catalíticos de modalidades da presente invenção são geralmente preparados aplicando o zeólito de CHA como o revestimento reativo de um substrato. Revestimentos reativos de zeólito de CHA podem ser

preparados usando um aglutinante de acordo com uma ou mais modalidades, um aglutinante de ZrO_2 derivado de um precursor adequado, tais como acetato de zircônio ou quaisquer outros precursores de zircônio adequados, tais como o nitrato de zircônio, é utilizado. Em uma modalidade, o aglutinante de acetato de zircônio fornece um revestimento catalítico que permanece homogêneo e intacto após envelhecimento térmico, por exemplo, quando o catalisador é exposto a altas temperaturas de pelo menos cerca de 600°C, por exemplo, cerca de 800°C e superior, e os ambientes com alto vapor d'água de cerca de 10% ou mais. Manter o revestimento reativo intacto é benéfico, porque o revestimento solto ou livre poderia entupir um CSF a jusante causando o aumento da contrapressão.

Em um ou mais modalidades da presente invenção, o catalisador zeólito de CHA inclui um componente de metal precioso, ou seja, um componente metal do grupo da platina. Por exemplo, como discutido abaixo, a catalisadores de oxidação de amônia (AMOX) tipicamente incluem um componente de metal platina. Componentes de metal platina adequados incluem a platina, paládio, ródio e suas misturas, os vários componentes (por exemplo, zeólito de CHA e os componentes de metais preciosos) do material catalisador podem ser aplicados ao membro transportador refratários, ou seja, o substrato, como uma mistura de revestimento reativo de dois ou mais componentes ou como componentes de revestimento reativo individuais em etapas seqüenciais de um modo que será prontamente aparente para aqueles versados na técnica da fabricação do catalisador. Isto pode ser feito por impregnação de uma coima de partículas de material de suporte de óxido de metal refratário, por exemplo, alumina gama, com um ou mais componentes de metal como catalisador um metal precioso, ou seja, de metal do grupo da platina e outros metais nobres e metais de base, secagem e calcinação do impregnado de partículas de suporte, formando uma solução aquosa das partículas. As partículas de zeólito de CHA podem ser incluídas na solução. A

alumina ativada pode ser termicamente estabilizada antes que os componentes catalíticos sejam dispersos nelas, como é conhecido na técnica, impregnando-a com, por exemplo, uma solução de um sal solúvel de bário, lantânio, zircônio, metais terrosos raros ou outro precursor estabilizador adequado e, 5 subsequentemente, secando (por exemplo, a 110°C por uma hora) e calcinando (por exemplo, a 550°C por uma hora) a alumina ativada impregnada para formar um óxido metálico estabilizando dispersão sobre a alumina. Catalisadores de metais comuns podem, opcionalmente, também ser impregnado na alumina ativada, por exemplo, impregnar uma solução de nitrato de metal em partículas de 10 alumina e de calcinação para fornecer uma base de óxido de metal disperso em partículas de alumina.

O substrato pode ser imerso na suspensão de zeólito de CHA, em aglutinante, e impregnado de alumina ativado ou outro partículas de suporte (ou metais preciosos não suportados) e excesso de suspensão 15 removida para fornecer uma camada fina da suspensão nas paredes das passagens do fluxo de gás do substrato. Alternativamente, o metal precioso ou não suportado e zeólito de CHA suportada são aplicados como suspensões separadas. Quando depositados em um substrato monolítico alveolar, as composições catalíticas são geralmente depositadas em uma concentração de 20 pelo menos cerca de 0,5 g/in³, por exemplo, de cerca de 1,3 g/in³, de cerca de 2,4 g/in³ ou superior, para garantir que o redução desejado de NOx seja alcançada e garantir a durabilidade adequada do artigo catalítico sobre o uso prolongado. O substrato revestido é então seco e geralmente calcinado para fornecer um revestimento aderente do material catalítico, nas paredes das 25 passagens do mesmo. Uma ou mais camadas adicionais da suspensão pode ser fornecido ao transportador. Depois de cada camada ser aplicada, ou após certo número de camadas desejadas forem aplicadas, o transportador é então seco e calcinado para fornecer um artigo catalítico acabado de acordo com modalidades da presente invenção.

ARTIGOS CATALÍTICOS

Os artigos catalíticos da presente invenção encontram utilidade particular no tratamento de fluxo de gases de descarga, especialmente os provenientes de gasolina ou diesel. Em uso, um fluxo de gás de escape entra em contato com um artigo catalítico preparado de acordo com modalidades da presente invenção, conforme discutido abaixo, os artigos têm excelente redução da atividade catalítica de NO_x em diversas temperaturas operacionais. Como tal, os artigos catalíticos são úteis como catalisadores SCR. O termo "catalisador SCR" é usado aqui em sentido amplo para significar uma redução catalítica seletiva em que uma reação catalisada por óxidos de nitrogênio com um redutor ocorre para reduzir os óxidos de nitrogênio. "Redutor" ou "agente redutor" é também amplamente utilizado aqui para significar qualquer produto químico ou composto que tende a reduzir NO_x em temperaturas elevadas. Em modalidades específicas, o agente redutor é a amônia, especificamente um precursor de amônia, ou seja, uréia, o SCR é um SCR redutor de nitrogênio. No entanto de acordo com um escopo mais amplo da invenção, o redutor pode incluir combustível, especialmente diesel e respectivas frações, bem como todos os hidrocarbonetos e hidrocarbonetos oxigenados referidos coletivamente como um redutor HC.

Teoricamente, seria desejável no processo de SCR fornecer o redutor (ou seja, amônia), além da quantidade estequiométrica necessária para reagir completamente com a presença de NO_x, tanto para favorecer a direção de reação para a conclusão e para ajudar a superar a homogeneização inadequada da amônia no fluxo de gás. No entanto, na prática, excesso significativo de amônia sobre esta quantidade estequiométrica normalmente não é fornecido porque a descarregam amônia que não reagiu do catalisador para a atmosfera, gerando ela própria um problema de poluição do ar. Essa descarga de amônia que não reagiu pode ocorrer mesmo nos casos em que a amônia está presente apenas em uma quantidade estequiométrica ou sub-

estequiométrica, como resultado da reação incompleta e/ou mistura pobre da amônia no fluxo de gás, resultando na formação de canais de alta concentração de amônia. Essa canalização é de particular interesse quando utilizando catalisadores compreendendo substrato monolítico alveolar 5 composto por corpos refratários tendo uma pluralidade de trajetos paralelos finos de fluxo de gás estendendo através dele porque, ao contrário do caso de leitos do catalisador de partículas, não há oportunidade para o mistura de gás entre os canais.

Para resolver este problema, catalisadores AMOX podem ser 10 fornecidos no sistema catalítico para oxidar a amônia que não reagiu. Os depositantes descobriram que um revestimento reativo CuCHA contendo um metal precioso, por exemplo, Pt, fornece um catalisador AMOX. Espera-se que não somente a amônia do fluxo de gás através do catalisador seja destruída, mas também que haja continuidade na remoção de NOx através da conversão ao N₂.

15 De acordo com os métodos conhecidos na técnica, os artigos catalíticos de CHA podem ser formulados para favorecer tanto o processo SCR ou o processo AMOX pelo controle do teor de Cu da zeólito (quando presente). A Patente U.S. Nº 5.516.497 ensina níveis de carga de ferro e cobre em zeólitos para a obtenção de seletividade para qualquer reação SCR ou 20 oxidação de amônia por oxigênio em detrimento do processo SCR, melhorando assim a remoção de amônia. De acordo com as modalidades da invenção, a carga de cobre em CuNatCHA ou CuSynCHA pode ser adaptada para a obtenção de seletividade para as reações SCR e de oxidação de amônia pelo oxigênio e para fornecer sistemas de tratamento de gás de descarga, 25 utilizando os dois tipos de catalisadores.

Além deste objetivo, um estágio ou duas zonas de artigo catalítico podem ser fornecidos com uma primeira zona catalítica, compreendendo um zeólito de CHA que promove SCR seguido por uma segunda zona catalítica compreendendo um zeólito CuCHA que promove a

oxidação de amônio. O artigo catalítico resultante, portanto, tem uma primeira zona (a montante), o que favorece a redução de óxidos de nitrogênio com amônia, e uma segunda zona (a jusante), que favorece a oxidação de amônio. Desta forma, quando a amônia está presente em excesso da quantidade estequiométrica, se toda a seção transversal do fluxo de gás a ser tratado ou nos canais localizados de alta concentração de amônia, a oxidação de amônia residual pelo oxigênio é favorecida pela jusante ou segunda zona de catalisador. A quantidade de amônia na descarga de fluxo de gás do catalisador é assim reduzida ou eliminada. A primeira zona e a segunda zona podem ser fornecidas como um artigo catalítico único ou como artigos catalíticos separados.

SISTEMAS DE TRATAMENTO DE GASES DE DESCARGA

Os artigos catalíticos de zeólito de CHA da presente invenção podem ser fornecidos em um sistema de tratamento dos gases de descarga, como os encontrados nos automóveis movidos a gasolina e a diesel. Em tais sistemas de tratamento de gases de descarga, os artigos catalíticos de zeólito de CHA geralmente são fornecidos em comunicação fluida com componentes de outros tratamentos de gás, quer a montante ou a jusante dos artigos catalíticos.

Uma modalidade do sistema de tratamento de emissões inventivo indicado como 11A está esquematicamente representado na FIG. 4A. O sistema de descarga, contendo poluentes gasosos (incluindo os hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono e NOx) e partículas, é transmitida a partir do motor 19 para uma posição a jusante no sistema de descarga, onde um redutor, ou seja, a amônia, ou um precursor de amônia, é adicionado ao fluxo de escape. O redutor é injetado como um spray através de um bico (não mostrado) no fluxo de descarga. Uréia aquosa apresentada em uma linha 25 pode servir como o precursor de amônia, que pode ser misturado com o ar numa outra linha 26 em uma estação de mistura 24. Válvula 23 pode

ser usada para medir quantidades precisas de uréia aquosa, que são convertidos no fluxo de descarga em amônia

O fluxo de descarga com a amônia adicionada é transportado para o substrato catalisador SCR 12 (também aqui referidos, incluindo as 5 reivindicações, como "primeiro artigo" ou "primeiro substrato") contendo CuNatCHA ou CuSynCHA de acordo com uma ou mais modalidades. Ao passar pelo primeiro substrato 12, o componente NOx do fluxo de descarga é convertido através da redução catalítica seletiva do NOx com NH₃ em N₂ e H₂O. Além disso, o excesso de NH₃ que emerge a partir da zona de entrada 10 pode ser convertido através da oxidação por um catalisador de oxidação de amônia a jusante (não mostrada) contendo também CuNatCHA ou CuSynCHA para converter a amônia em N₂ e H₂O. O primeiro substrato é tipicamente um fluxo através de substrato monolítico.

Uma modalidade alternativa do sistema de tratamento de 15 emissões, denominado HB é representada na FIG. 4B, que contém um segundo substrato 27 interposto entre o injetor NH₃ e primeiro substrato 12. Nesta modalidade, o segundo substrato é revestido com uma composição de catalisador SCR, que pode ser a mesma composição que é usada para revestir o primeiro substrato 12 ou uma composição diferente. Uma característica 20 vantajosa da presente modalidade é que as composições de catalisador SCR que são usados para revestir o substrato podem ser selecionadas para otimizar a conversão de NOx para as características de condições de funcionamento do sítio ao longo do sistema de descarga. Por exemplo, o segundo substrato pode ser revestido com uma composição de catalisador SCR que seja mais 25 adequado para altas temperaturas de funcionamento que ocorre em segmentos a jusante do sistema de descarga, enquanto outra composição SCR pode ser usada para revestir o primeiro substrato (isto é, a zona de entrada do primeiro substrato) que se adapta melhor a temperatura de descarga refrigerada que ocorre em segmentos a jusante do sistema de descarga.

Na modalidade representada na FIG. 4B, o segundo substrato 27 pode ser um fluxo alveolar através de substrato, um substrato de espuma de células abertas ou um substrato fluxo de parede alveolar. Em configurações desta modalidade, onde o segundo substrato é um substrato de fluxo de parede 5 ou um filtro de espuma de célula aberta de alta eficiência, o sistema pode eliminar mais de 80% do material particulado, incluindo parte de fuligem e SOF. Um substrato de fluxo de parede revestido por SCR e sua utilidade na redução das emissões de NOx e partículas têm sido descritos, por exemplo, em patentes co-pendente nos Pedidos de Patentes US Ser. Nº 10/634, 659, 10 depositado em 05 de agosto de 2003, cuja divulgação está aqui incorporada por referência.

Em algumas aplicações pode ser vantajoso incluir um catalisador de oxidação a montante do local da injeção de amônia/precursor de amônia. Por exemplo, na modalidade descrita na FIG. 4C, um catalisador 15 de oxidação é disposto em um substrato do catalisador 34. O sistema de tratamento de emissões de HC é fornecido com o primeiro substrato 12 e, opcionalmente, inclui um segundo substrato 27. Nesta modalidade, o fluxo de descarga é transmitido ao primeiro substrato catalisador 34 onde pelo menos alguns dos hidrocarbonetos gasosos, CO e material particulado são queimados 20 em componentes inócuos. Além disso, uma fração significativa do NO do componente de NOx dos gases de descarga é convertida em NO₂. Proporções mais elevadas de NO₂ no componente NOx facilitam a redução das emissões de NOx a N₂ e H₂O no catalisador SCR localizado a jusante. Deve ser observado que na modalidade mostrada na Fig. 10C, o primeiro substrato 12 25 poderia ser um filtro de fuligem catalisada, e o catalisador SCR pode ser disposto no filtro fuligem catalisada. Em uma modalidade alternativa, o segundo substrato 27 compreendendo um catalisador SCR pode estar localizado a montante do substrato catalisador 34.

Nos sistemas que utilizam um artigo catalítico SCR a jusante

de um catalisador de oxidação diesel (DOC), as propriedades do catalisador zeólito de CHA divulgadas aqui podem fornecer um ou mais resultados benéficos. Durante a operação de arranque e temperatura baixa prolongada, o DOC ou DOC e CSF a montante de um catalisador SCR não são totalmente ativados para oxidar os hidrocarbonetos. Como os artigos catalíticos SCR de zeólito de CHA aqui fornecidos não são influenciados por hidrocarbonetos em baixas temperaturas, este permanece ativo ao longo de diversas janelas de operação em baixa temperatura. Por exemplo, e como discutido anteriormente, artigos catalíticos de CuNatCHA e CuSynCHA exibem um 5 conversão de NOx substancial em temperaturas de 250°C e abaixo. Além disso, como catalisadores de oxidação perdem a capacidade de oxidar o NO 10 em NO₂ ao longo do tempo, é benéfico fornecer um catalisador SCR que pode tratar de forma eficaz tanto NO quanto NO₂. Como discutido abaixo, tanto artigos catalíticos de CuNatCHA quanto de CuSynCHA são capazes de 15 reduzir NO com NH₃, mesmo em baixas temperaturas.

Sem a intenção de limitar a invenção de qualquer maneira, as modalidades da presente invenção serão mais bem descritas pelos seguintes exemplos.

EXEMPLO 1

20 Uma K-chabazita foi elaborada a partir de uma composição de Al₂O₃:5.2 SiO₂:2 K₂O: 224 H₂O em gel. CBV500 (um produto Zeólito Y, disponibilizado pela Zeolyst Internacional, Conshohocken, Pensilvânia) foi calcinado em ar a 540°C por 4 horas para preparar a forma-H. Uma mistura de reação foi formada pela combinação de 125 g deste zeólito calcinado (H- 25 CBV500) com uma mistura de 134 g de hidróxido de potássio (45%) em 991 g de água deionizada. O gel resultante foi aquecido em uma autoclave de 2 litros a 95°C durante 6 dias. A mistura foi agitada continuamente em 32 rpm. O produto cristalino foi recuperado por filtração e foi lavado para uma condutividade de 200 µS. A amostra foi seca a 90°C. O produto cristalino

tinha um raio-X padrão de difração em pó, indicando que era chabazita.

Uma forma NH_4^+ de chabazita foi preparada por meio de troca de 100 g de K-chabazita em uma solução de nitrato de amônia (500 g 54 % em peso de nitrato de amônia misturado com 500 g de água deionizada), a 5 troca foi realizada por agitação da suspensão em 80°C por 1 hora, durante o qual o pH ficou entre 2,57 e 3,2. O sólido foi filtrado em um filtro de Buchner e lavado até que o filtrado tinha uma condutividade inferior a 200 μS . O pó foi então seco por 16 horas antes da realização do processo de troca de amônio acima descrito em um total de duas trocas. Através de análise química 10 de XRF, a composição do produto sólido foi estabelecida em 22,86% em peso de Al_2O_3 , 73,62% em peso de SiO_2 , e 3,52% em peso de K_2O . O $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ foi calculado em 5,5.

A forma NH_4^+ foi então calcinada em 540°C durante 4 horas antes da realização do processo de troca de amônio acima descrito outras 2 15 vezes. Através de análise química XRF, a composição do produto sólido foi estabelecida em 23,69 em peso de Al_2O_3 , 76,25 em peso de SiO_2 , e 0,08 em peso de K_2O . O $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ foi calculado em 5,5.

Um catalisador em pó CuSynCHA foi preparado misturando 10g de forma NH_4^+ de chabazita, com 37 ml de solução de sulfato de cobre 20 (II) de 1,0 M. A reação de troca iônica entre a forma NH_4^+ de chabazita e os íons de cobre foi realizada por agitação da suspensão a 70°C durante 1 hora. O pH ficou entre 2,9 e 3,2 durante a reação. A mistura resultante foi filtrada e lavada até que o filtrado tinha uma condutividade < 200 μS , o que indica que nenhum cobre substancialmente solúvel ou livre permaneceu na amostra. A 25 amostra foi lavada em seguida, seca a 90°C. O catalisador de Cu-chabazita obtido compreende CuO composto de 3,35% em peso, como determinado pela análise do ICP.

EXEMPLO 2

Desempenho do catalisador para o Exemplo 1 foi avaliada

utilizando um reator catalítico de micro canais contendo um leito de aproximadamente 12,6 mm³ de catalisador. A taxa de fluxo (condições normais de temperatura e pressão), de 25 cc./min. de reagentes (na concentração apresentados na Tabela 1 abaixo), mais 1,25 cc./min. de vapor 5 foi passado sobre o leito em várias temperaturas (200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500°C) para determinar a reatividade do catalisador. A conversão de NOx foi determinado por 100* (NOx alimentado – NOx saída)/(NOx alimentado), utilizando um analisador de massa espectral.

Tabela 1

Espécies	Concentração
NOx	500 ppm
NH ₃	500 ppm
O ₂	10%
He	Equilíbrio
H ₂ O como % de fluxo de gás seco	5%

10 Catalisadores foram envelhecidos usando 10% de vapor em ar a 700°C durante 50 horas.

A Fig. 1 mostra dados normalizados para eficiência de remoção de óxidos de nitrogênio (%) para o catalisador de CuSynCHA fresco e envelhecido como uma função da temperatura gerada em um reator catalítico de micro canais. Como pode ser observado na Fig. 1, o catalisador 15 de CuSynCHA melhorou a conversão de NOx, em comparação com a tecnologia padrão de Fe-Beta, e também apresenta alta estabilidade hidrotérmica.

EXEMPLO 3

20 Chabazita sedimentar foi obtida a partir do depósito em Bowie, Arizona da GSA Resources of Tuscan, Arizona. Este material é chabazita natural com alto grau de pureza.

Uma forma NH₄⁺ de chabazita foi preparada por meio de troca 25 de 350 g de K-chabazita em uma solução de nitrato de amônia (1750 g 54 % em peso de nitrato de amônia misturado com 1750 g de água deionizada). A

troca foi realizada por agitação da suspensão a 80°C por 1 hora, durante a qual o pH ficou entre 2,57 e 3,2. O sólido foi filtrado em um filtro de Buchner e lavado até que o filtrado tivesse uma condutividade inferior a 200 μ S. O pó foi então seco por 16 horas antes da realização do processo de troca de amônio acima descrito em um total de duas trocas. Através de análise química XRF, a composição do produto sólido foi estabelecida em 19,75 em peso de Al₂O₃, 79,85 em peso de SiO₂, e 0,4 em peso de K₂O. O SiO₂:Al₂O₃ foi calculado em 6,86.

10 A forma NH₄⁺ foi então calcinada em 540°C durante 4 horas antes da realização do processo de troca de amônio acima descrito outras 2 vezes. Através de análise química de XRF, a composição do produto sólido foi estabelecida em 18,92 em peso de Al₂O₃, 80,9 em peso de SiO₂, e 0,17 em peso de K₂O. O SiO₂:Al₂O₃ foi calculado em 7,26.

15 Um catalisador em pó de CuNatCHA foi preparado misturando 230g de forma NH₄⁺ de chabazita, com 860 ml de solução de acetato de cobre (II) de 0,5 M. Uma reação de troca iônica entre a forma NH₄⁺ de chabazita e os íons de cobre foi realizada por agitação da suspensão a 70°C durante 1 hora. O pH ficou entre 3,8 e 4,2 durante a reação. A mistura resultante foi filtrada e lavada até que o filtrado tinha uma condutividade de < 200 μ S, o que indica que nenhum cobre substancialmente solúvel ou livre permaneceu na amostra. A amostra lavada foi, em seguida, seca a 90°C. O catalisador de CuNatCHA obtido compreende CuO em 7 % em peso, como determinado pela análise ICP.

20 A suspensão de CuNatCHA foi preparada pela mistura de 90 g de Cu-chabazita, como descrito acima, com 215 mL de água deionizada. A mistura foi moída por 4 horas para obter uma suspensão, que consiste em 90% de partículas menores que 10 μ m. 15,8 g de acetato de zircônio em ácido acético diluído (contendo 30% de ZrO₂) foi adicionado à suspensão com agitação.

A suspensão foi revestida em 1"Dx3" L de núcleos celulares de cerâmica, com uma densidade celular de 400 cpsi (células por polegada quadrada (400 células por $6,45\text{ cm}^2$) e uma espessura de parede de 6,5 mil (0,017 cm). Os núcleos revestidos foram secos a 110°C durante 3 horas e 5 calcinados a 400°C durante 1 hora. O processo de revestimento foi repetido uma vez para obter uma carga de revestimento alvo de $2,4\text{ g/in}^3$ ($2,4\text{ g/16,4cm}^3$).

EXEMPLO 4

10 A eficiência da redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio e seletividade de um núcleo catalisador fresco foi determinados pela adição de uma mistura de gás de alimentação de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH_3 , 10% de O_2 , 5% de H_2O , equilibrado com N_2 a um estado estacionário um reator contendo núcleo catalisador 1"Dx3" L do Exemplo 3. A reação foi realizada em uma velocidade espacial de 80.000 h^{-1} durante uma 15 variação de temperatura entre 150°C e 460°C .

20 Estabilidade hidrotérmica do catalisador foi avaliada pelo envelhecimento hidrotermal do núcleo catalisador na presença de 10% de H_2O a 750°C durante 25 horas, seguido de medição de eficiência e seletividade de óxidos de nitrogênio SCR pelo mesmo processo, conforme descrito acima para a avaliação SCR em um núcleo catalisador fresco.

25 A Fig. 2 é o gráfico que mostra a conversão de NOx em função da temperatura para o catalisador de CuNatCHA fresco e envelhecido em comparação com o catalisador Fe-Beta do estado da técnica atual. Como pode ser observado na Figura. 2, o catalisador de CuSynCHA melhorou a conversão de NOx em baixa temperatura e aumentou a estabilidade hidrotérmica, em comparação com a tecnologia padrão Fe-Beta.

A Fig. 3 é o gráfico que mostra uma comparação entre a conversão de NOx e N_2O realizada ou formação em função da temperatura para o catalisador de CuNatCHA fresco e envelhecido. Como pode ser

observado na Figura. 3, o catalisador de CuSynCHA tem alta seletividade para a conversão de NO_x com baixa produção de N₂O indesejado. Após o envelhecimento, a realização máxima de N₂O foi de 14 ppm a 450°C.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

5 Uma K-chabazita foi preparada conforme descrito no exemplo 1.

Uma forma NH₄⁺ de chabazita foi preparada usando as mesmas condições experimentais descritas no Exemplo 1. Isto é, por meio de troca de 100 g de K-chabazita em uma solução de nitrato de amônio (500 g 54 % em peso de nitrato de amônio misturado com 500 g de água deionizada). A troca foi 10 realizada por agitação da suspensão em 80°C por 1 hora, durante a qual o pH ficou entre 2,57 e 3,2. O sólido foi filtrado em um filtro de Buchner e lavado até que o filtrado tivesse uma condutividade inferior a 200 µS. O pó foi então seco por 16 horas. A troca iônica foi repetida em um total de 6 trocas de amônio e a análise química foi conforme registrado após cada experimento na Tabela 1.

15 Nenhuma etapa de calcinação intermediária ocorreu entre as trocas de amônio. Este exemplo mostra que uma calcinação intermediária é útil para permitir a remoção de potássio para valores inferiores a -1,72% em peso.

TABELA 1

Número de etapas de trocas iônicas de amônio	Carga K ₂ O no zeólito (% em peso)
1	9,92
2	5,83
3	3,96
4	2,89
5	2,39
6	1,72

Embora a presente invenção tenha sido descrita com referência 20 a modalidades específicas, é preciso entender que essas modalidades são meramente ilustrativas dos princípios e aplicações da presente invenção. Por isso, é preciso entender que numerosas modificações podem ser feitas para as modalidades ilustrativas e que outras organizações podem ser concebidas, sem se afastar do espírito e escopo da presente invenção, tal como definido 25 pelas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo catalítico, caracterizado pelo fato de que compreende um zeólito com uma estrutura de cristal de CHA disposto sobre um substrato operativo para reduzir NO_x, em que o zeólito possui uma razão molar de sílica para alumina menor que 15 e com um teor de álcali inferior a 1 porcento do peso.
5
2. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de álcali do zeólito é inferior a 0,5 porcento em peso.
- 10 3. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito compreende um zeólito não-sintético de ocorrência natural.
- 15 4. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito tem uma razão molar de sílica para alumina menor que 10.
5. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito é modificado com um ou mais cátions de metal.
- 20 6. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o cátion de metal é cobre.
7. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um componente do grupo do metal platina.
- 25 8. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o substrato é um filtro de fuligem.
9. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o filtro de fuligem compreende um substrato de fluxo de parede.
10. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 5,

caracterizado pelo fato de que o substrato compreende um fluxo alveolar através do substrato.

11. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um segundo zeólito com a estrutura de cristal de CHA e uma razão molar de sílica para alumina de 15 a 5 256 e a razão atômica de cobre para alumínio é de 0,25 a 0,50, o zeólito e o segundo zeólito em uma mistura.

12. Artigo catalítico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito é preparado por um processo que 10 compreende misturar uma fonte de alumina, uma fonte de sílica e fontes de um ou mais dentre sódio, potássio e tetrametilamônio para formar um gel aquoso, e cristalizar o gel por aquecimento para formar o zeólito.

13. Sistema de tratamento de gás de descarga, caracterizado pelo fato de que compreende o artigo catalítico como definido em qualquer 15 das reivindicações 1 a 12.

14. Sistema de tratamento de gás de descarga de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um catalisador de oxidação e um filtro de fuligem a montante de e em comunicação fluida com o artigo catalítico.

20 15. Processo para reduzir NO_x em uma corrente de gás, caracterizado pelo fato de que compreende contactar o fluxo de gás com o artigo catalítico como definido na reivindicação 5.

25 16. Método para produzir o artigo catalítico como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que compreende:

troca iônica de uma forma álcali de um zeólito com a estrutura de cristal de CHA contendo um teor inicial de álcali com uma solução para reduzir o teor de álcali;

calcinação do zeólito de troca iônica com o teor de álcali

reduzido para proporcionar um zeólito calcinado;

subsequentemente, realizar a troca iônica do zeólito calcinado com uma solução para reduzir ainda mais o teor de álcali, a fim de fornecer o zeólito com uma razão molar de sílica para alumina menor que 15 e um teor de álcali menor que 1 porcento em peso.

5 17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a solução é uma solução de sal de amônio.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a calcinação ocorre a uma temperatura de pelo menos 350°C 10 por pelo menos uma hora.

19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a condução de uma troca de íons de metal com uma solução de ferro ou cobre para fornecer um zeólito promovido por metal.

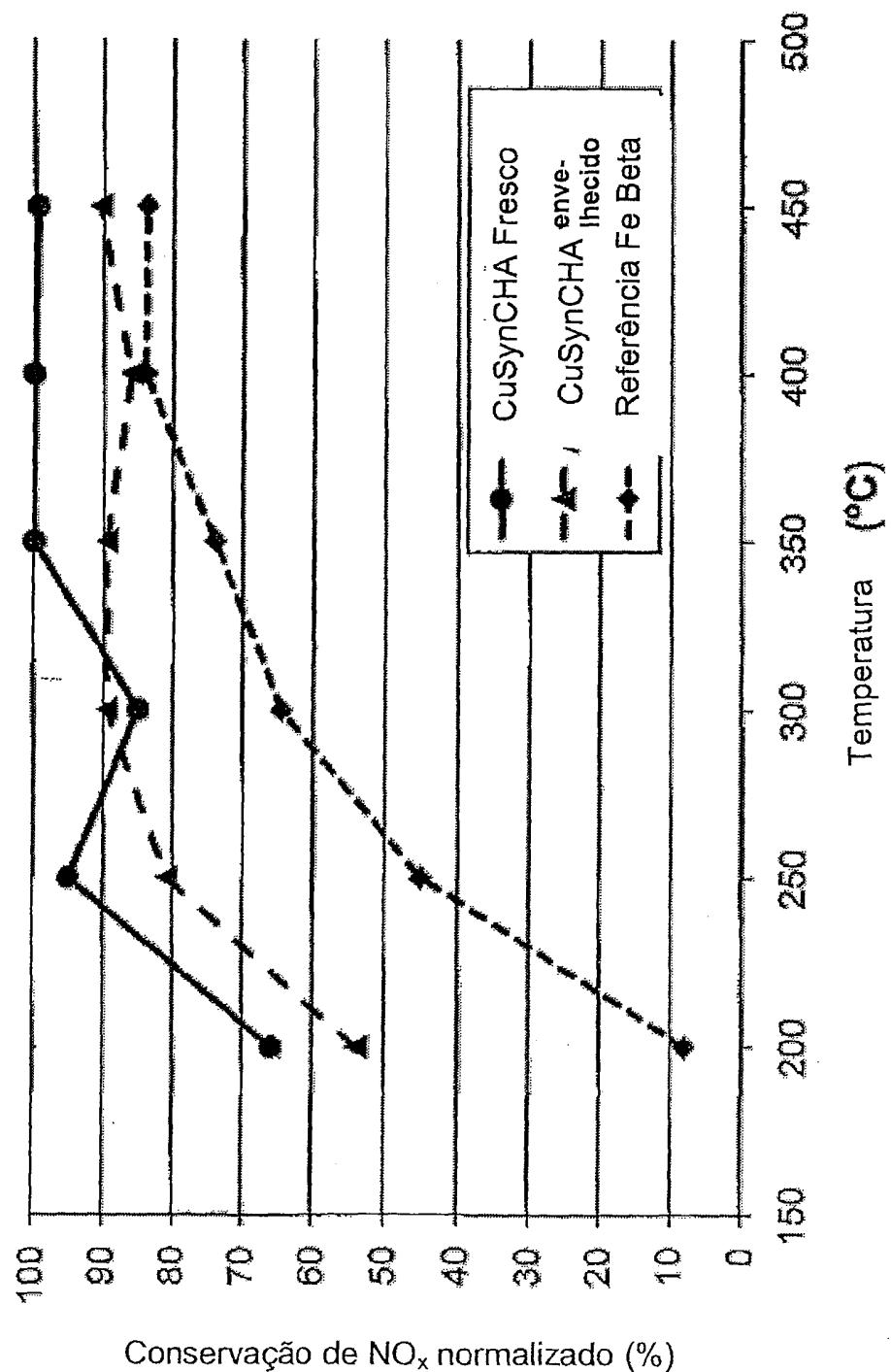


FIG. 1

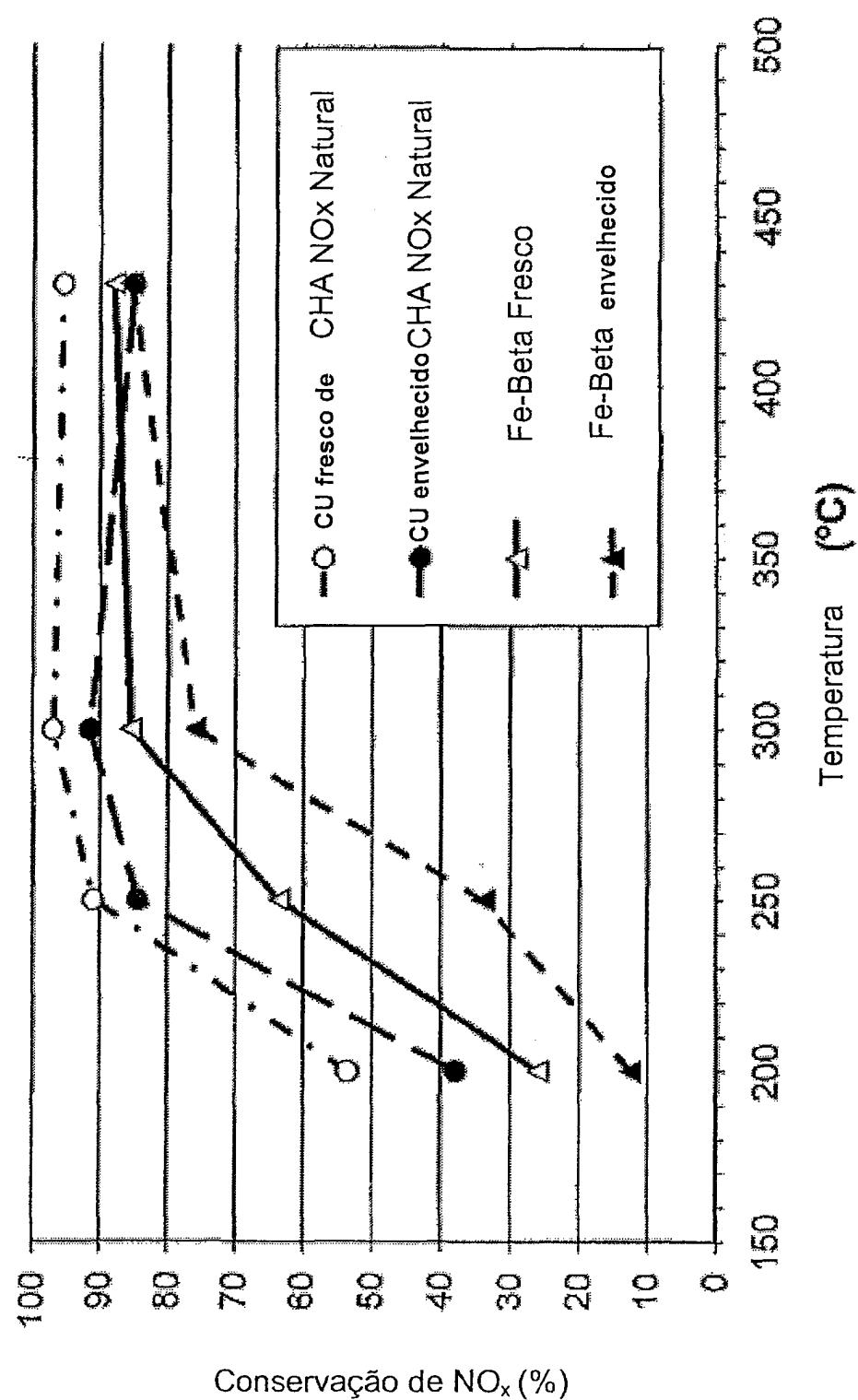


FIG. 2

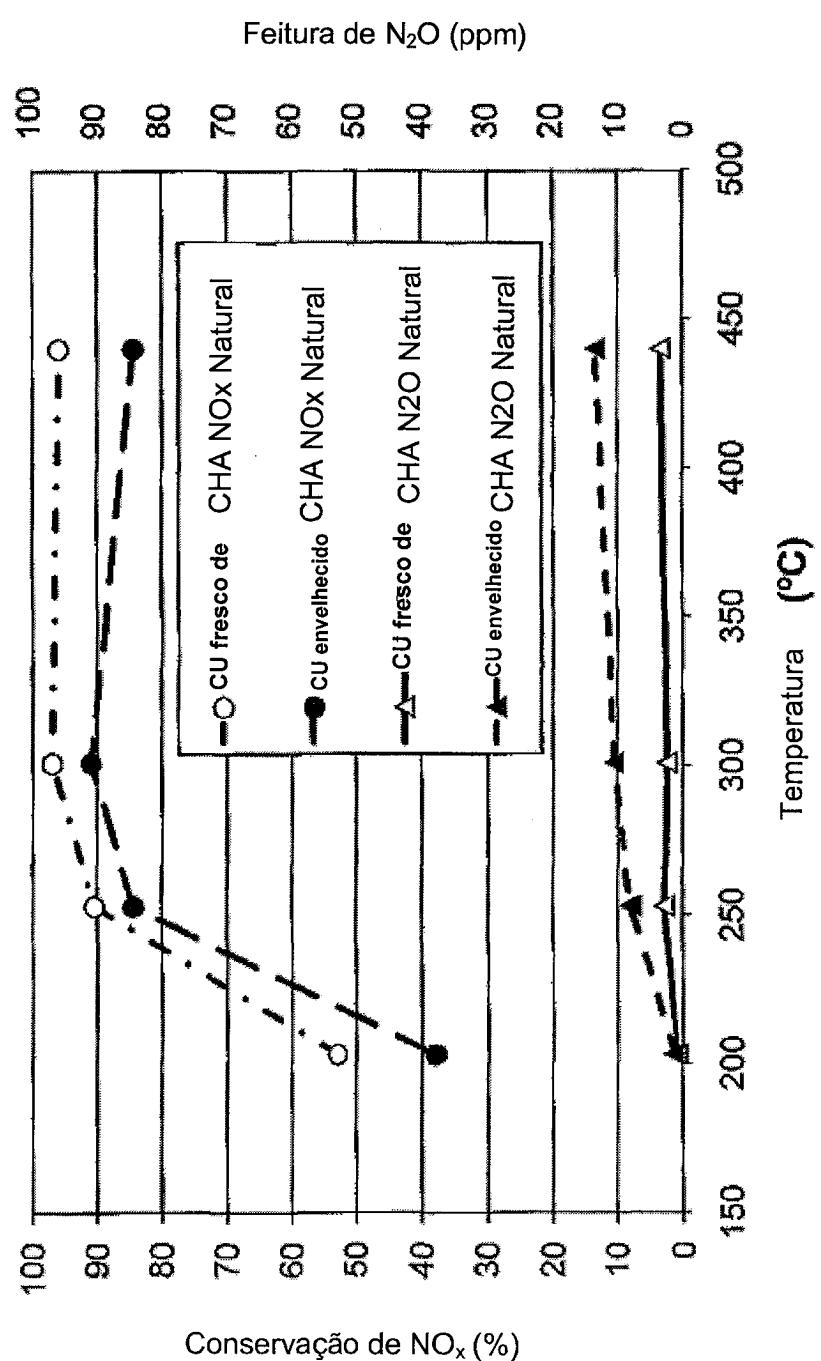


FIG. 3

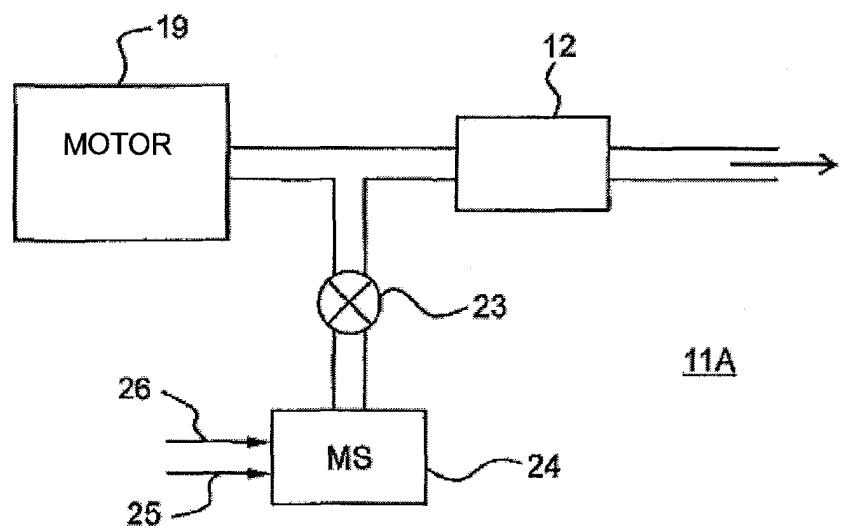


FIG. 4A

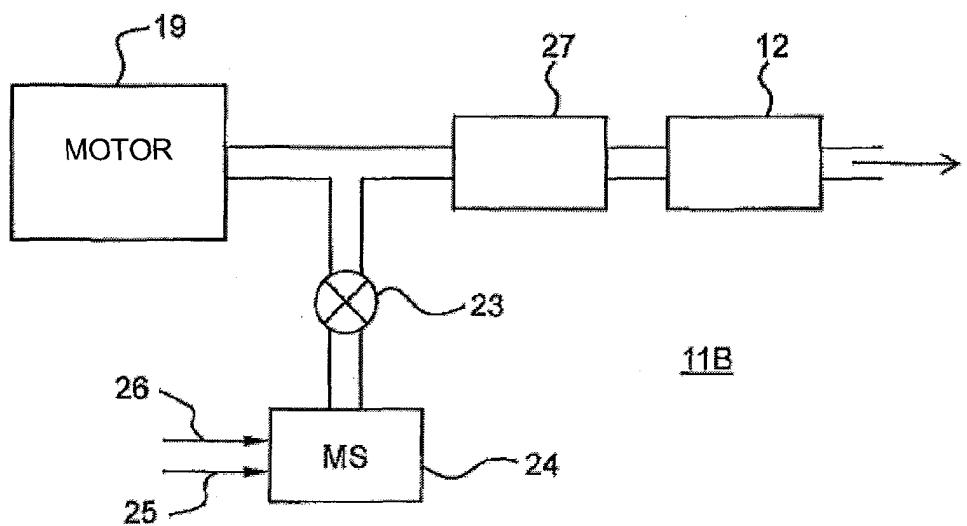


FIG. 4B

