



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112018070061-4 B1



(22) Data do Depósito: 28/03/2017

(45) Data de Concessão: 11/10/2022

(54) Título: MÉTODO PARA A DESSULFATAÇÃO DE UM CATALISADOR DE REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA E SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÕES

(51) Int.CI.: B01J 38/04; B01J 29/90; F01N 3/20; B01J 29/06; B01J 29/70; (...).

(30) Prioridade Unionista: 29/03/2016 CN 201610187747.1.

(73) Titular(es): BASF CORPORATION.

(72) Inventor(es): XIAOFAN YANG; WEIYONG TANG; ZE ZHANG.

(86) Pedido PCT: PCT IB2017051774 de 28/03/2017

(87) Publicação PCT: WO 2017/168327 de 05/10/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/09/2018

(57) Resumo: A presente invenção se refere aos métodos para os catalisadores de SCR envenenados por sulfato dessulfatante a baixa temperatura, e aos sistemas de controle de emissão adaptados para aplicar tais métodos dessulfatantes, a fim de regenerar a atividade catalítica de conversão de NOx. Os métodos são adaptados para o tratamento de um catalisador de SCR para dessorver o enxofre a partir da superfície do catalisador de SCR e aumentar a atividade de conversão de NOx do catalisador de SCR, a etapa de tratamento incluindo o tratamento do catalisador de SCR com uma corrente gasosa que compreende um redutor para um primeiro período de tratamento e a uma primeira temperatura de tratamento, em que a primeira temperatura de tratamento é de cerca de 350° C ou inferior, seguida por um segundo período de tempo de tratamento e uma segunda temperatura de tratamento superior à temperatura de primeiro tratamento, em que a proporção molar de redutor para o NOx durante o tratamento a etapa é de cerca de 1,05:1 ou superior.

**“MÉTODO PARA A DESSULFATAÇÃO DE UM CATALISADOR DE
REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA E SISTEMA DE TRATAMENTO DE
EMISSIONES”**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001]A presente invenção, em geral, se refere ao campo de catalisadores seletivos de redução catalítica e aos métodos de dessulfatação utilizados para que esses catalisadores mantenham sua atividade catalítica em direção à redução seletiva de óxidos de nitrogênio.

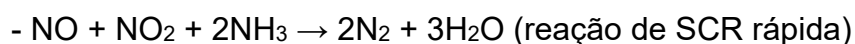
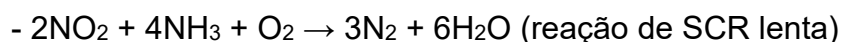
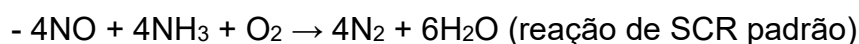
ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002]Ao longo do tempo, os componentes nocivos dos óxidos de nitrogênio (NOx) provocaram a poluição atmosférica. O NOx está contido nos gases de escape, tais como os motores de combustão interna (por exemplo, nos automóveis e caminhões), a partir de instalações de combustão (por exemplo, as estações de energia aquecidas por gás natural, óleo ou carvão) e a partir de instalações de produção de ácido nítrico.

[003]Diversos métodos de tratamento são utilizados para o tratamento de misturas de gases contendo o NOx para diminuir a poluição atmosférica. Um tipo de tratamento envolve a redução catalítica de óxidos de nitrogênio. Existem dois processos: (1) um processo de redução não seletivo em que o monóxido de carbono, hidrogênio ou um hidrocarboneto é utilizado como agente de redução; e (2) um processo de redução seletiva em que a amônia ou um precursor de amônia é utilizado como agente de redução. No processo de redução seletiva, um grau elevado de remoção de óxido de nitrogênio pode ser obtido com uma quantidade estequiométrica de agente de redução.

[004]O processo de redução seletiva é denominado processo de SCR (*Selective Catalytic Reduction*). O processo de SCR utiliza a redução catalítica de óxidos de nitrogênio com um redutor (por exemplo, a amônia) na

presença de oxigênio atmosférico, resultando na formação predominantemente de nitrogênio e vapor:



[005]Os catalisadores empregados no processo de SCR, de maneira ideal, devem ser capazes de reter uma atividade catalítica boa em um amplo intervalo de condições de temperatura de utilização, por exemplo, de 200 °C a 600 °C ou superior, sob condições hidrotérmicas. Os catalisadores atuais empregues no processo de SCR incluem a titânia dopada com o vanádio e as peneiras moleculares tais como os zeólitos, que foram utilizados na redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com um redutor tal como a amônia, ureia ou um hidrocarboneto na presença de oxigênio. Estes zeólitos incluem os catalisadores de zeólito promovidos por metal tais como os catalisadores de zeólito promovidos por ferro e promovidos por cobre. Por exemplo, o zeólito beta promovido por ferro possui sólido um catalisador comercial eficaz para a redução seletiva de óxidos de nitrogênio com a amônia. Infelizmente, foi descoberto que sob condições hidrotérmicas adversas (por exemplo, conforme exibido durante a dessulfatação de um catalisador de SCR ou a regeneração de um filtro de fuligem com temperaturas superiores a 600 °C), a atividade catalítica de muitos zeólitos promovidos por metal inicia a declinar. Este declínio foi atribuído ao desaluminação do zeólito e à consequente perda de centros ativos contendo os metais dentro do zeólito.

[006]A dessulfatação do catalisador de SCR é necessária quando os óxidos de enxofre (SOx), que são produzidos como subprodutos de combustão, interferem na função catalítica da conversão de NOx degradando ou “envenenando” o catalisador. Apesar da introdução de combustíveis diesel com baixo teor de enxofre, a concentração de 15 ppmw (partes por milhão em

peso) de enxofre nesses combustíveis ainda apresenta a tendência de desativar os atuais catalisadores de SCR. Acredita-se que o enxofre forme os complexos com o metal promotor presente no catalisador de SCR, tal como a formação de sulfato de cobre em catalisadores promovidos por cobre. Para restaurar o desempenho do catalisador de SCR, é necessária a remoção periódica do enxofre da superfície do catalisador de SCR (dessulfatação) a temperatura elevada ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) para decompor os complexos de sulfato de metal e recuperar o desempenho do catalisador de SCR para um nível aceitável. No entanto, a degradação térmica do catalisador de SCR resulta deste tratamento de dessulfatação a temperatura elevada.

[007] Muitos veículos a diesel apresentam dificuldade em alcançar estas temperaturas elevadas de dessulfatação e, como consequência, permanece uma grande necessidade no estado da técnica para o desenvolvimento de um novo método de dessulfatação para baixar a temperatura de dessulfatação e para manter o desempenho do catalisador de SCR a longo prazo.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção se refere aos métodos para a dessulfatação nas composições de catalisador de SCR envenenada por enxofre a baixa temperatura, de maneira a regenerar a atividade catalítica de conversão de NO_x destes catalisadores. Os métodos incluem a exposição da composição do catalisador de SCR a um redutor durante um tempo e temperatura suficientes para a dessorção das espécies de enxofre da composição do catalisador. Ao contrário dos métodos atuais de dessulfatação, que utilizam temperaturas elevadas ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) para remover o enxofre, os métodos de dessulfatação descritos no presente dessorvam o enxofre a temperaturas mais baixas ($< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$), na presença de um redutor. O redutor pode ser a amônia ou qualquer seu precursor.

[009]A composição do catalisador de SCR descrita na presente invenção é adequada para a conversão, pelo menos, parcial de emissões de NO_x gasosas e inclui, pelo menos, um metal de troca de íons em um suporte de óxido refratário poroso, tal como uma peneira molecular, que apresenta um efeito na atividade de conversão de NO_x. Quando a peneira molecular de metal de troca de íons é exposta ao enxofre presente na corrente de gás de escape, os óxidos de enxofre gasosos (SO_x) irão combinar com o metal de troca de íons na peneira molecular e formar uma espécie de sulfato de metal. Muitas vezes, a remoção das espécies de sulfato requer energia elevada, por exemplo, o calor, devido à forte energia de ligação entre o metal e o íon de sulfato. A formação destas espécies de sulfato de metal resulta em um declínio de íons livres de metal disponíveis para a conversão de NO_x. Como resultado, a atividade catalítica de conversão de NO_x reduz em condições padrão de SCR. A introdução de um redutor à base de amônia a baixa temperatura em uma composição do catalisador de SCR envenenada promove a troca de íons das espécies de sulfato de metal na peneira molecular com a amônia ou seu precursor a partir de uma espécie de sulfato de amônio, que pode dissociar a uma temperatura inferior a 600 °C a partir do catalisador e liberar o metal na peneira molecular para recuperar sua atividade catalítica para a conversão de NO_x.

[0010]Em um aspecto da presente invenção, está descrito um método para a dessulfatação, isto é, a remoção de enxofre de um catalisador de peneira molecular promovido por metal que possui uma quantidade de enxofre, que compreende o tratamento do catalisador de peneira molecular promovido por metal com uma corrente gasosa que compreende um excesso de redutor durante um primeiro tempo de tratamento e a uma primeira temperatura de tratamento seguida por um aumento de temperatura a uma segunda temperatura suficiente para decompor o sulfato de amônio e dessorver

o enxofre a partir da superfície do catalisador de peneira molecular promovido por metal. Este processo de dessulfatação aumenta a atividade de conversão de NOx do catalisador de peneira molecular promovido por metal, em que a primeira temperatura de tratamento, em média, é inferior à segunda temperatura de tratamento e em que a proporção molar de redutor gasoso para o NOx durante a etapa de tratamento é de, pelo menos, cerca de 1,05:1 Em algumas realizações, a primeira temperatura de tratamento é inferior a cerca de 350 °C durante, pelo menos, uma parte do tempo de tratamento. Em algumas realizações, a parte do primeiro tempo de tratamento varia a partir de cerca de 10% a cerca de 100% do primeiro tempo de tratamento. Em algumas realizações, o catalisador de peneira molecular promovido por metal compreende uma peneira molecular com 8 anéis de poro pequeno com um tipo de estrutura dupla com 6 anéis selecionada a partir de AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EFI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW e TSC. Em outras realizações, o catalisador de peneira molecular promovido por metal compreende uma peneira molecular com uma estrutura de cristal CHA. Em outra realização, a estrutura cristalina CHA é selecionada a partir de um grupo que consiste em SSZ-13, SSZ-62, chabazita natural, zeólito KG, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14., SAPO-34, SAPO-4, SAPO-47 e ZYT-6. Em uma realização específica, a estrutura cristalina CHA é um zeólito de aluminossilicato. Em uma outra realização, o catalisador compreende uma peneira molecular promovido por cobre ou uma peneira molecular promovido por ferro. Em outra realização, o catalisador de peneira molecular promovido por metal compreende uma peneira molecular contendo um metal promotor em uma quantidade a partir de cerca de 0,01% a cerca de 15,0% em peso, com base no peso total da peneira molecular, calculado como o óxido de metal. Em uma realização, o catalisador de peneira molecular promovido por metal compreende uma peneira molecular promovido por metal contendo o cobre ou

ferro, que está presente na peneira molecular promovido por metal em uma quantidade a partir de cerca de 0,01% a cerca de 10,0% em peso de dita peneira, com base no peso total da peneira molecular, calculado como o óxido de cobre (CuO) ou óxido de ferro (Fe₂O₃). Em outra realização, o catalisador de peneira molecular promovido por metal é um catalisador de SCR. Em outra realização, o redutor compreende a amônia ou um precursor de amônia. Em uma realização, o enxofre desorvido da superfície do catalisador de peneira molecular promovido por metal é liberado como SO₂ gasoso. Em uma realização, o tempo de tratamento é de, pelo menos, 1 minuto. Em outra realização, a temperatura de tratamento é inferior a cerca de 300 °C durante, pelo menos, uma parte do tempo de tratamento. Em uma realização específica, a temperatura de tratamento permanece no intervalo a partir de cerca de 200 °C a cerca de 600 °C durante a etapa de tratamento. Em uma outra realização, a eficiência de deNO_x do catalisador de peneira molecular promovido por metal seguindo a etapa de tratamento é de, pelo menos, 70% quando exposta a uma mistura de gás de alimentação de 300 ppm de NO, 300 ppm de NH₃, 10% em volume de O₂, 5% em volume de H₂O, equilíbrio de N₂ a uma temperatura de entrada de 220 °C com uma velocidade espacial de 60.000 por hora. Em outra realização, a etapa de tratamento remove, pelo menos, 50% em peso do enxofre adsorvido no catalisador de peneira molecular promovido por metal. Em outra realização, a etapa de tratamento compreende um primeiro período de tempo de tratamento durante o qual o catalisador de peneira molecular promovido por metal é exposto à corrente gasosa que compreende o redutor a uma temperatura não superior a cerca de 350 °C e um segundo período de tempo de tratamento em que a temperatura de tratamento é aumentada até uma temperatura máxima no intervalo a partir de cerca de 400 °C a cerca de 600 °C. Em outra realização, o primeiro período de tempo de tratamento é de cerca de 10% a cerca de 20% do tempo de tratamento. Em outra realização, o

primeiro período de tempo de tratamento é de cerca de 15 a cerca de 45 segundos e o segundo período de tempo de tratamento é de cerca de 1 a cerca de 3 minutos. Em outra realização, o enxofre dessorvido da superfície do catalisador de peneira molecular promovido por metal é liberado como SO₂ gasoso. Em outra realização, o tempo de tratamento é de, pelo menos, 1 minuto. Em outra realização, a etapa de tratamento remove, pelo menos, 50% em peso do enxofre adsorvido no catalisador de peneira molecular promovido por metal.

[0011] Outro aspecto da presente invenção descreve um método de dessulfatação de um catalisador de peneira molecular promovido por metal, que compreende:

- a injeção de um redutor gasoso em um gás de escape de um motor;
- a exposição do catalisador de peneira molecular promovido por metal para o gás de escape, em que o gás de escape compreende uma ou mais espécies gasosas contendo o enxofre; e
- em intervalos periódicos, dessulfata o catalisador de peneira molecular promovido por metal tratando o catalisador de peneira molecular promovido por metal com uma corrente gasosa que compreende o redutor em um processo de duas etapas com um primeiro tempo de tratamento em uma primeira temperatura de tratamento seguido por aquecimento do catalisador a uma segunda temperatura de tratamento para um segundo tempo de tratamento suficiente para dessorver o enxofre da superfície da composição do catalisador de peneira molecular promovido por metal e aumentar a atividade de conversão de NO_x do catalisador de peneira molecular promovido por metal, em que a temperatura de tratamento é inferior a cerca de 350 °C durante, pelo menos, uma parte do tempo de tratamento e em que a proporção molar de redutor gasoso para o NO_x durante a etapa de tratamento é de, pelo menos, cerca de 1,05:1.

[0012] Em algumas realizações, a etapa de tratamento compreende um primeiro período de tempo de tratamento durante o qual o catalisador de peneira molecular promovido por metal é exposto à corrente gasosa que compreende o redutor a uma temperatura não superior a cerca de 350 °C e um segundo período de tempo de tratamento em que a temperatura de tratamento é aumentada até uma temperatura máxima no intervalo a partir de cerca de 400 °C a cerca de 600 °C. Em outra realização, o primeiro período de tempo de tratamento é de cerca de 10% a cerca de 20% do tempo de tratamento. Em outra realização, o primeiro período de tempo de tratamento é de cerca de 15 a cerca de 45 segundos e o segundo período de tempo de tratamento é de cerca de 1 a cerca de 3 minutos. Em outra realização, os intervalos periódicos para a etapa de dessulfatação são determinados por, pelo menos, um de: (a) pré-seleção de intervalos de milhagem para a dessulfatação; (b) medição do nível de NOx a jusante do catalisador de peneira molecular promovido por metal e comparação do nível de NOx com um valor limiar predeterminado, o qual, se excedido, desencadeia a etapa de dessulfatação; e (c) medição do nível de SOx a montante ou a jusante do catalisador de peneira molecular promovido por metal e comparação do nível de SOx com um valor limiar predeterminado, o qual, se excedido, desencadeia a etapa de dessulfatação. Em outra realização, o redutor compreende a amônia ou um precursor de amônia. Em outra realização, a etapa de tratamento remove, pelo menos, 50% em peso do enxofre adsorvido no catalisador de peneira molecular promovido por metal. Em outra realização, o tempo de tratamento é de, pelo menos, 1 minuto. Em outra realização, o processo de tratamento de duas etapas pode ser repetido múltiplas vezes para aprimorar a eficiência do processo de dessulfatação. Em outra realização, a temperatura de tratamento permanece no intervalo a partir de cerca de 200 °C a cerca de 600 °C durante a etapa de tratamento. Em outra realização, o catalisador de peneira molecular promovido por metal é um

catalisador de SCR.

[0013] Outro aspecto da presente invenção descreve um sistema de tratamento de emissão para o tratamento de uma corrente de gás de escape que compreende:

(a) um motor que produz uma corrente de gás de escape;

(b) um catalisador de SCR posicionado a jusante do motor em comunicação fluida com a corrente de gás de escape e adaptado para a redução de NOx dentro da corrente de escape para a formação de uma corrente de gás de escape tratada;

(c) um injetor a montante do catalisador de SCR e adaptado para a adição de um redutor à corrente de gás de escape para promover a redução de NOx em N₂ e água à medida que a corrente de gás de escape é exposta ao catalisador de SCR; e

(d) um controlador operacionalmente conectado ao motor e ao injetor e configurado para aplicar um processo de tratamento de dessulfatação ao catalisador de SCR, o processo de tratamento de dessulfatação que compreende o tratamento do catalisador de SCR com uma corrente gasosa que compreende um redutor para um primeiro tempo de tratamento e em uma primeira temperatura de tratamento suficiente para transformar o sulfato de cobre em sulfato de amônio seguido por aquecimento do catalisador durante um segundo tempo de tratamento até uma segunda temperatura de tratamento suficiente para dessorver o enxofre da superfície da composição do catalisador de SCR e aumentar a atividade de conversão de NOx do catalisador de SCR, em que a primeira temperatura de tratamento é inferior a cerca de 350 °C durante o primeiro tempo de tratamento, em que a proporção molar de redutor gasoso para o NOx durante a etapa de tratamento é de, pelo menos, cerca de 1,05:1 e em que durante um evento de aquecimento a temperatura dos gases de escape é aumentada para uma segunda temperatura no intervalo a partir de cerca de

400 °C a cerca de 600 °C durante o segundo tempo de tratamento para decompor o sulfato de amônio, liberar o enxofre do catalisador e recuperar a atividade para a reação de SCR.

[0014]Em algumas realizações, a temperatura dos gases de escape é aumentada rapidamente na etapa (e).

[0015]Em algumas realizações, o catalisador de SCR compreende uma peneira molecular promovido por metal. Em outra realização, o sistema ainda compreende um sensor de NO_x localizado a montante ou a jusante do catalisador de SCR adaptado para medir os gases de NO_x na corrente de gás de escape e em que o sensor se comunica com o controlador. Em outra realização, um sensor de SO_x está localizado a jusante do catalisador de SCR adaptado para medir os gases de SO_x na corrente de gás de escape e em que o sensor se comunica com o controlador. Em uma realização específica, o motor é um motor a diesel. Em outra realização, o sistema ainda compreende um catalisador de oxidação por diesel e/ou um filtro de fuligem catalisado a montante ou a jusante do catalisador de peneira molecular promovido por metal. Em algumas realizações, o redutor compreende a amônia ou um precursor de amônia.

[0016]A presente invenção inclui, sem limitação, as seguintes realizações.

[0017]Realização 1: Um método para a dessulfatização de um catalisador de SCR contendo o enxofre, que compreende o tratamento do catalisador de SCR para dissolver o enxofre da superfície do catalisador de SCR e aumentar a atividade de conversão de NO_x do catalisador de SCR, que compreende a etapa de tratamento do catalisador de SCR com uma corrente gasosa que compreende um redutor por um primeiro período de tempo de tratamento e em uma primeira temperatura de tratamento, em que a primeira temperatura de tratamento é de cerca de 350 °C ou inferior, seguido de um

segundo período de tempo de tratamento e uma segunda temperatura de tratamento superior à temperatura do primeiro tratamento, a proporção molar de reductor para o NOx durante a etapa de tratamento é de cerca de 1,05:1 ou superior.

[0018]Realização 2: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que a primeira temperatura de tratamento é de cerca de 300 °C ou inferior.

[0019]Realização 3: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que a primeira temperatura de tratamento é de cerca de 250 °C ou inferior.

[0020]Realização 4: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que a segunda temperatura de tratamento está no intervalo a partir de cerca de 400 °C a cerca de 600 °C.

[0021]Realização 5: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que a segunda temperatura de tratamento está no intervalo a partir de cerca de 400 °C a cerca de 450 °C.

[0022]Realização 6: O método de qualquer realização anterior ou posterior, em que a primeira temperatura de tratamento e a segunda temperatura de tratamento estão no intervalo a partir de cerca de 200 °C a cerca de 600 °C.

[0023]Realização 7: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que a primeira temperatura de tratamento e a segunda temperatura de tratamento estão no intervalo a partir de cerca de 250 °C a cerca de 425 °C.

[0024]Realização 8: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que o primeiro período de tempo de tratamento é de cerca de 10% a cerca de 50% do total do primeiro e segundo períodos de tempo de tratamento.

[0025] Realização 9: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que o primeiro período de tempo de tratamento é de cerca de 10% a cerca de 20% do total do primeiro e segundo períodos de tempo de tratamento.

[0026] Realização 10: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que o primeiro período de tempo de tratamento é de cerca de 15 a cerca de 45 segundos e o segundo período de tempo de tratamento é de cerca de 1 a cerca de 3 minutos.

[0027] Realização 11: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que a proporção molar de redutor para o NOx durante a etapa de tratamento é de cerca de 2:1 ou superior.

[0028] Realização 12: O método de qualquer realização precedente ou posterior, que ainda compreende a injeção de um redutor gasoso em um gás de escape de um motor; a exposição do catalisador de SCR ao gás de escape, em que o gás de escape compreende uma ou mais espécies gasosas contendo o enxofre; e em intervalos periódicos, a dessulfatação do catalisador de SCR por dita etapa de tratamento.

[0029] Realização 13: O método de qualquer realização anterior ou posterior, em que os intervalos periódicos para o tratamento de dessulfatação são determinados por, pelo menos, um de: (a) pré-seleção de intervalos de milhagem para a dessulfatação; (b) medição do nível de NOx a jusante do catalisador de SCR e comparação do nível de NOx com um valor limiar predeterminado, o qual, se excedido, desencadeia a etapa de dessulfatação; e (c) medição do nível de SOx a jusante do catalisador de SCR e comparação do nível de SOx com um valor limiar predeterminado, o qual, se excedido, desencadeia a etapa de dessulfatação.

[0030] Realização 14: O método de qualquer realização anterior ou posterior, em que o catalisador de SCR compreende uma peneira molecular

com 8 anéis de poro pequeno com um tipo de estrutura dupla com 6 anéis selecionada a partir de AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EFI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW e TSC.

[0031] Realização 15: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que o catalisador de SCR compreende um zeólito de aluminossilicato com uma estrutura cristalina CHA.

[0032] Realização 16: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que o catalisador de SCR compreende uma peneira molecular contendo um metal promotor em uma quantidade a partir de cerca de 0,01% a cerca de 15,0% em peso, com base no peso total da peneira molecular, calculado como o óxido de metal.

[0033] Realização 17: O método de qualquer realização anterior ou posterior, em que o metal promotor é o ferro ou cobre.

[0034] Realização 18: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que o redutor compreende a amônia ou um precursor de amônia.

[0035] Realização 19: O método de qualquer realização anterior ou posterior, em que o enxofre dessorvido da superfície do catalisador de SCR é liberado como SO₂ gasoso.

[0036] Realização 20: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que a eficiência de deNO_x do catalisador de SCR seguida da etapa de tratamento é, pelo menos, 70% quando exposta a uma mistura gasosa de alimentação de 300 ppm de NO, 300 ppm de NH₃, 10% em volume de O₂, 5% em volume de H₂O, equilíbrio de N₂ a uma temperatura de entrada de 220° C com uma velocidade espacial de 60.000 por hora.

[0037] Realização 20: O método de qualquer realização precedente ou posterior, em que a etapa de tratamento remove, pelo menos, 50% em peso do enxofre adsorvido no catalisador de SCR.

[0038]Realização 21: Um sistema de tratamento de emissões para o tratamento de uma corrente de gás de escape, o sistema de tratamento de emissões compreende:

(a) um motor que produz uma corrente de gás de escape;

(b) um catalisador de SCR posicionado a jusante do motor em comunicação fluida com a corrente de gás de escape e adaptado para a redução de NOx dentro da corrente de escape para a formação de uma corrente de gás de escape tratada;

(c) um injetor a montante do catalisador de SCR e adaptado para a adição de um redutor à corrente de gás de escape para promover a redução de NOx em N₂ e água à medida que a corrente de gás de escape é exposta ao catalisador de SCR; e

(d) um controlador operacionalmente conectado ao motor e ao injetor e configurado para aplicar um processo de tratamento de dessulfatação ao catalisador de SCR em intervalos periódicos, o processo de tratamento de dessulfatação que compreende o tratamento do catalisador de SCR com uma corrente gasosa que compreende um redutor por um primeiro período de tempo de tratamento e uma primeira temperatura de tratamento, em que a primeira temperatura de tratamento é de cerca de 350 °C ou inferior, seguida por um segundo período de tempo de tratamento e uma segunda temperatura de tratamento superior à primeira temperatura de tratamento, em que a proporção molar de redutor para o NOx durante a etapa de tratamento é cerca de 1,05:1 ou superior.

[0039]Realização 22: O sistema de tratamento de emissões de qualquer realização anterior ou posterior, em que o catalisador de SCR compreende uma peneira molecular contendo um metal promotor em uma quantidade a partir de cerca de 0,01% a cerca de 15,0% em peso, com base no peso total da peneira molecular, calculado como o óxido de metal.

[0040]Realização 23: O sistema de tratamento de emissões de qualquer realização anterior ou posterior, que ainda compreende um ou ambos de (1) um sensor de NOx localizado a jusante do catalisador de SCR adaptado para medir os gases de NOx na corrente de gás de escape e em que o sensor de NOx se comunica com o controlador; e (2) um sensor de SOx localizado a jusante do catalisador de SCR adaptado para medir os gases de SOx na corrente de gás de escape e em que o sensor de SOx se comunica com o controlador.

[0041]Realização 24: O sistema de tratamento de emissões de qualquer realização anterior ou posterior, em que o motor é um motor a diesel.

[0042]Realização 25: O sistema de tratamento de emissões de qualquer realização anterior ou posterior, que ainda compreende um catalisador de oxidação por diesel ou um filtro de fuligem catalisado a montante do catalisador de SCR.

[0043]Realização 27: O sistema de tratamento de emissão de qualquer realização anterior ou posterior, em que o redutor compreende a amônia ou um precursor de amônia.

[0044]Estas e outras características, aspectos e vantagens da realização ser evidentes a partir da leitura da seguinte Descrição Detalhada da Invenção em conjunto com os desenhos anexos, que estão brevemente descritos abaixo. A presente invenção inclui qualquer combinação de duas, três, quatro ou mais das realizações mencionadas acima, bem como as combinações de quaisquer duas, três, quatro ou mais características ou elementos apresentados nesta descrição, independentemente de tais características ou elementos estarem expressamente combinados em uma descrição específica da presente invenção. Pretende-se que esta descrição seja lida holisticamente, de maneira que quaisquer características ou elementos separáveis da presente invenção descrita, em qualquer um dos seus diversos

aspectos e realizações, sejam considerados como destinados a serem combináveis, a menos que o contexto claramente indique o contrário. Outros aspectos e vantagens da presente invenção irão se tornar evidentes a partir do seguinte.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0045] De maneira a fornecer uma compreensão das realizações da presente invenção, é feita referência aos desenhos anexos, que não são necessariamente desenhados à escala, e nos quais os números de referência se referem aos componentes de realizações exemplificativas da presente invenção. Os desenhos são apenas exemplificativos e não devem ser interpretados como limitantes da presente invenção.

[0046] A Figura 1 é uma vista em perspectiva de um transportador de substrato do tipo favo de mel que pode compreender uma composição de revestimento de lavagem de um artigo catalítico (isto é, o catalisador de redução catalítica seletiva (SCR)) de acordo com a presente invenção;

[0047] A Figura 2 é uma vista parcial em corte transversal ampliada em relação à Figura 1 e tomada ao longo de um plano paralelo às faces de extremidade do transportador de substrato da Figura 1, que mostra uma vista ampliada de uma pluralidade das passagens de fluxo de gás mostradas na Figura 1, em uma realização em que o substrato é um substrato de fluxo monolítico;

[0048] A Figura 3 é uma vista em corte de uma seção ampliada em relação à Figura 1 e tomada ao longo de um plano perpendicular às faces de extremidade do substrato na Figura 1, em que o transportador de substrato do tipo favo de mel na Figura 1 representa um monólito de substrato de filtro de fluxo de parede;

[0049] A Figura 4 mostra uma representação esquemática de uma realização de um sistema de tratamento de emissões da presente invenção,

com múltiplas unidades catalíticas e sensores dispostos no sistema de escape;
e

[0050]A Figura 5 é um diagrama de fluxo que mostra um aparelho controlador exemplar para controlar a dessulfatação para regenerar a atividade de conversão de NOx de uma composição do catalisador de SCR.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0051]A presente invenção será descrita no momento mais completamente a seguir. A presente invenção, no entanto, pode ser realizada em muitas formas diferentes e não deve ser interpretada como limitada às realizações apresentadas no presente; em vez disso, estas realizações são fornecidas de maneira a que a presente invenção seja total e completa, e irá transmitir completamente o âmbito da presente invenção para os técnicos no assunto. Conforme utilizado nesta descrição e nas reivindicações, as formas singulares "um", "uma" e "o/a" incluem os referentes plurais a menos que o contexto indique claramente o contrário.

[0052]A presente invenção se refere aos métodos para a dessulfatação nas composições de catalisador de SCR envenenadas por enxofre a baixa temperatura, de maneira a regenerar a atividade catalítica de conversão de NOX destes catalisadores. Os métodos incluem a exposição da composição do catalisador de SCR a um redutor por um primeiro tempo e uma primeira temperatura seguida de aquecimento do catalisador a uma segunda temperatura por uma segunda vez suficiente para a dessorção das espécies de enxofre a partir da superfície da composição do catalisador. As espécies de enxofre adsorvidas no catalisador podem existir como enxofre elementar ou podem estar presentes em um estado de oxidação de -II, +II, +IV, +VI, ou uma sua combinação dependendo do enxofre do contra íon associado. De maneira similar, as espécies de enxofre dessorvidas do catalisador também podem existir como enxofre elementar ou podem estar presentes em um estado de

oxidação de -II, +II, +IV, +VI ou uma sua combinação, dependendo do enxofre do contra íon associado. Ao contrário dos métodos de dessulfatação atuais, que utilizam temperaturas elevadas (isto é, superiores a 600 °C) para remover o enxofre, os métodos de dessulfatação descritos no presente liberam o enxofre a temperaturas muito mais baixas na presença de um redutor. O redutor pode ser a amônia ou qualquer seu precursor.

[0053]A composição do catalisador de SCR descrita na presente invenção é adequada para a conversão, pelo menos, parcial de emissões de NOx gasosas e inclui, pelo menos, um metal de troca de íons em um suporte de óxido refratário poroso, tal como uma peneira molecular (um zeólito CHA de metal de troca de íons), que apresenta um efeito na atividade de conversão de NOx. Durante a exposição do zeólito CHA de metal de troca de íons ao enxofre presente na corrente de gás de escape, o enxofre se combina com o metal de troca de íons na peneira molecular e a partir de uma espécie de sulfato de metal. Muitas vezes, a remoção das espécies de sulfato requer energia elevada, por exemplo, calor, devido à forte energia de ligação entre o metal e o íon de sulfato. A formação destas espécies de sulfato de metal resulta em um declínio de íons de metais livres disponíveis para catalisar a conversão de NOx. Como resultado, a atividade de conversão catalítica de NOx é reduzida. A introdução de um redutor à base de amônia em uma primeira temperatura inferior para uma composição do catalisador de SCR envenenada promove a troca de íons das espécies de sulfato de metal na peneira molecular com a amônia ou seu precursor a partir de uma espécie de sulfato de amônio, que se pode dissociar do catalisador e em uma segunda temperatura livre do metal na peneira molecular para recuperar sua atividade catalítica para a conversão de NOx.

[0054]A composição do catalisador de SCR pode ser preparada utilizando os processos de metal de troca de íons ou técnicas incipientes de

impregnação de umidade, ou métodos de difusão em estado sólido e revestidos em um substrato de catalisador utilizando uma técnica de revestimento de lavagem, conforme apresentado mais abaixo.

[0055]A troca de íons é um processo comumente utilizado para a troca de íons que residem em locais de troca catiônica no zeólito que podem ser trocados por um cátion diferente. Isto é alcançado preparando uma pasta do suporte poroso, isto é, o zeólito, em uma solução contendo o cátion de metal externo de interesse a ser trocado. O calor pode ser opcionalmente aplicado durante este processo. O íon de metal externo, no presente, pode se difundir nos poros do suporte e trocar com o íon residente, isto é, os cátions de sódio (Na^+), amônia (NH_3^+) ou próton (H^+) para formar o zeólito de íon de metal.

[0056]No entanto, ao contrário do processo de troca de íons, as técnicas incipientes de impregnação de umidade, também designadas por impregnação capilar ou impregnação a seco, normalmente utilizadas para a síntese de materiais heterogêneos, isto é, os catalisadores, não requerem um longo processo de troca de íons. Normalmente, um precursor de metal é dissolvido em uma solução aquosa ou orgânica e, em seguida, a solução contendo o metal é adicionada a um suporte de catalisador, isto é, o zeólito, contendo o mesmo volume de poro que o volume da solução que foi adicionada. A ação capilar retira a solução dos poros do suporte. A solução adicionada em excesso do volume do poro de suporte provoca que o transporte da solução troque de um processo de ação capilar para um processo de difusão, que é muito mais lento. O catalisador, por conseguinte, pode ser seco e calcinado para remover os componentes voláteis dentro da solução, depositando o metal na superfície do catalisador e se a secagem e calcinação forem realizadas corretamente, os cátions de metais potencialmente podem residir em locais de troca dentro do zeólito. A carga máxima é limitada por meio da solubilidade do precursor na solução. O perfil de concentração do material impregnado

depende das condições de transferência de massa dentro dos poros durante a impregnação e a secagem.

[0057]Um método alternativo para a criação de um zeólito de troca de metal de transição é combinar a forma de amônio ou próton do zeólito em uma mistura íntima com um óxido de metal. Em seguida, após o aquecimento, o metal pode se mover por meio de um processo de difusão em estado sólido para os locais de troca de cátions do zeólito.

[0058]Os termos a seguir irão, para os propósitos da presente invenção, possuir os respectivos significados definidos abaixo.

[0059]Conforme utilizado no presente, o termo "redução catalítica seletiva" (SCR) se refere ao processo catalítico de redução de óxidos de nitrogênio (NOx) para a dinitrogênio (N₂) utilizando um redutor de nitrogênio (por exemplo, a amônia, ureia e similares).

[0060]Conforme utilizado no presente, o termo "catalisador" ou "composição do catalisador" se refere a um material que promove uma reação. Conforme utilizado no presente, o termo "sistema do catalisador" se refere a uma combinação de dois ou mais catalisadores, por exemplo, uma combinação de um primeiro catalisador de SCR e um segundo catalisador de SCR. O sistema de catalisador pode estar na forma de um revestimento de lavagem em que os dois catalisadores de SCR são misturados em conjunto. O catalisador pode ser "degenerado", o que significa que o catalisador foi exposto a temperatura elevada durante um curto período de tempo.

[0061]Conforme utilizado no presente, os termos "a montante" e "a jusante" se referem às direções relativas de acordo com o fluxo de uma corrente de gás de escape do motor de um motor para um tubo da parte traseira, com o motor em um local a montante e o tubo da parte traseira e quaisquer artigos de mitigação de poluição tais como os filtros e catalisadores a jusante do motor.

[0062]Conforme utilizado, o termo "dessulfatação" em termos

gerais se refere ao processo de reverter o processo de sulfatação, o que significa remover as espécies contendo o enxofre de um catalisador, tal como uma peneira molecular. Muitas vezes, essa remoção requer energia elevada e é realizada sob condições térmicas adversas. No presente, as espécies de enxofre na superfície incluem o enxofre (S^{2-}), enxofre elementar (S^0), sulfito (SO_3^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}); e o enxofre removido do catalisador está na forma de dióxido de enxofre (SO_2), trióxido de enxofre (SO_3) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4).

[0063] Conforme utilizado no presente, o termo "corrente" em termos gerais se refere a qualquer combinação de gás fluido que pode conter as partículas sólidas ou líquidas. O termo "corrente gasosa" ou "corrente de gás de escape" significa uma corrente de constituintes gasosos, tal como o escape de um motor de combustão pobre, que também pode conter os componentes não gasosos arrastados, tais como as gotículas líquidas, partículas sólidas e similares. A corrente de gás de escape de um motor de combustão pobre normalmente compreende os produtos de combustão, produtos de combustão incompleta, óxidos de nitrogênio (NO_x), partículas combustíveis e/ou carbonosas (PM) também conhecidas como (fuligem) e oxigênio não reagido e nitrogênio.

[0064] Conforme utilizado no presente, o termo "substrato" se refere ao material monolítico em que a composição do catalisador, normalmente, colocada na forma de um revestimento de lavagem contendo uma pluralidade de partículas contendo uma composição do catalisador sobre o mesmo. Um revestimento de lavagem é formado por meio da preparação de uma pasta contendo um teor de sólido especificado (por exemplo, de 10 a 60% em peso) de partículas em um veículo líquido, o qual, em seguida, é revestido sobre um substrato e seco para fornecer uma camada de revestimento de lavagem. Este processo é denominado processo de revestimento de lavagem, em que o substrato é revestido com a pasta para formar um revestimento catalítico sobre

o substrato.

[0065] Conforme utilizado no presente, o termo “revestimento de lavagem” possui o seu significado usual no estado da técnica de um revestimento fino, aderente de um catalítico ou outro material aplicado a um material de substrato, tal como um elemento transportador do tipo favo de mel, que é suficientemente poroso para possibilitar a passagem da corrente de gás a ser tratada.

[0066] Conforme utilizado no presente, o termo “artigo catalítico” se refere a um elemento que é utilizado para promover uma reação desejada. Por exemplo, um artigo catalítico pode compreender um revestimento de lavagem contendo as composições do catalisador em um substrato. O artigo catalítico pode ser “degenerado”, o que significa que o catalisador foi exposto a temperatura elevada durante um curto período de tempo. O artigo catalítico também pode ser “envelhecido”, o que significa que o catalisador foi exposto a temperatura elevada durante um período de tempo mais longo, representativo da “vida útil completa”.

[0067] O termo “abater” significa diminuir em quantidade e “abatimento” significa uma redução na quantidade, causada por qualquer meio.

[0068] Conforme utilizado no presente, o termo “impregnado” ou “impregnação” se refere à permeação do material catalítico solúvel na estrutura porosa do material de suporte.

COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR DE SCR (ARTIGO CATALÍTICO)

(A) COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR

[0069] A composição do catalisador inclui uma peneira molecular de metal de troca de íons contendo, pelo menos, um metal. A concentração de metal presente na peneira molecular de metal de troca de íons pode variar, mas normalmente, será a partir de cerca de 0,1% em peso a cerca de 15% em peso em relação ao peso da peneira molecular de troca de íons, calculado como o

óxido de metal. De maneira similar, a concentração de qualquer metal opcionalmente adicional presente na peneira molecular de metal de troca de íons também pode variar, mas normalmente, será a partir de cerca de 0,1% em peso a cerca de 15% em peso em relação ao peso da peneira molecular de troca de íons, calculado como o óxido de metal. Em algumas realizações, o cobre é selecionado como o metal e está presente na peneira molecular de troca de íons de cobre em uma concentração a partir de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso em relação ao peso da peneira molecular de troca de íons, calculado como o óxido de cobre. Em algumas realizações, o ferro é selecionado como o metal e está presente na peneira molecular de troca de íons de ferro em uma concentração a partir de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso em relação ao peso da peneira molecular de troca de íons, calculado como o óxido de ferro. Em outras realizações, a peneira molecular é um suporte de zeólito de chabazita (CHA).

[0070]O metal intencionalmente é adicionado às peneiras moleculares para intensificar a atividade catalítica em comparação com as peneiras moleculares que não possuem um metal intencionalmente adicionado. Estes metais frequentemente são referidos como “metais promotores” e são adicionados à peneira molecular utilizando os processos de troca de íons ou processos incipientes de umidade. Por conseguinte, estas peneiras moleculares de troca de íons muitas vezes são referidas como peneiras moleculares "promovidos por metal". De maneira a promover a SCR de óxidos de nitrogênio, em uma ou mais realizações, um metal adequado é trocado no componente de peneira molecular.

[0071]Por conseguinte, a peneira molecular de uma ou mais realizações posteriormente pode ser de troca de íons com um ou mais metais selecionados a partir do grupo que consiste em metais alcalinos, metais alcalino terrosos, metais de transição nos Grupos IIIB, IVB, VB, VIBVIIB, VIIIB, IB e IIB,

elementos do Grupo IIIA, elementos do Grupo IVA, lantanídeos, actinídeos e uma de suas combinações. Em outras realizações, a peneira molecular de uma ou mais realizações posteriormente pode ser de troca de íons com um ou mais metais promotores, tais como o cobre (Cu), cobalto (Co), níquel (Ni), lantânio (La), manganês (Mn), ferro (Fe), vanádio (V), prata (Ag) e cério (Ce), neodímio (Nd), praseodímio (Pr), titânio (Ti), cromo (Cr), zinco (Zn), estanho (Sn), nióbio (Nb), molibdênio (Mo), háfnio (Hf), ítrio (Y) e tungstênio (W). Em realizações específicas, o componente de peneira molecular é promovido com o Cu ou Fe.

[0072]Conforme mencionado anteriormente, o teor de metal promotor do componente de peneira molecular de metal de troca de íons, calculado como o óxido, em uma ou mais realizações, é, pelo menos, cerca de 0,1% em peso, reportado em uma base livre de voláteis. Em uma ou mais realizações, o metal promotor está presente em uma quantidade no intervalo a partir de cerca de 0,1% a cerca de 10% em peso, com base no peso total da peneira molecular de troca de íons. Em uma ou mais realizações específicas, o metal promotor compreende o Cu, e o teor de Cu, calculado como o CuO está no intervalo de até cerca de 10% em peso, incluindo 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 e 0,1% em peso, em uma base de óxido, em cada caso com base no peso total do componente de peneira molecular calcinado de troca de íons e reportado em uma base livre de voláteis.

[0073]Em uma ou mais realizações específicas, o metal promotor compreende o Fe, e o teor de Fe, calculado como o Fe_2O_3 está no intervalo de até cerca de 10% em peso, incluindo 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 e 0,1% em peso, em uma base de óxido, em cada caso com base no peso total do componente de peneira molecular calcinado de troca de íons e reportado em uma base livre de voláteis.

[0074]Qualquer metal adicional opcional pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em metais alcalinos, metais alcalino terrosos,

metais de transição nos Grupos IIIB, IVB, VB, VIBVIIB, VIIIB, IB e IIB, elementos do Grupo IIIA, elementos do Grupo IVA, lantanídeos, actinídeos e uma de suas combinações.

[0075] Conforme mencionado anteriormente, qualquer teor adicional de metal opcional do componente de peneira molecular de troca de íons de metal, calculado como o ácido, em uma ou mais realizações, é pelo menos, de cerca de 0,1% em peso, reportado em uma base livre de voláteis. Em uma ou mais realizações, o metal adicional opcional está presente em uma quantidade no intervalo a partir de cerca de 1 a cerca de 10% em peso, com base no peso total da peneira molecular de troca de íons.

[0076] As peneiras moleculares da presente invenção se referem aos materiais de suporte, tais como os zeólitos e outros materiais de estrutura (por exemplo, os materiais substituídos de maneira isomórfica), que podem estar na forma de partículas e em combinação com um ou mais metais promotores utilizados como catalisadores. As peneiras moleculares são materiais com base em uma extensa rede tridimensional de íons de oxigênio contendo os locais do tipo, em geral, tetraédricos e que possuem uma distribuição de poros substancialmente uniforme, com o tamanho médio dos poros não superior a 20 Å. Os tamanhos dos poros são definidos por meio do tamanho do anel. Os zeólitos se referem a um exemplo específico de uma peneira molecular, que inclui os átomos de silício e alumínio e incluem os materiais como aluminossilicatos e aluminofosfatos. De acordo com uma ou mais realizações, será considerado que definindo as peneiras moleculares pelo seu tipo de estrutura, se pretende incluir o tipo de estrutura e qualquer e todos os materiais de estrutura isotópica, tais como os materiais SAPO, ALPO e MeAPO que possuem a mesma estrutura do tipo como os materiais de zeólito.

[0077] Em realizações mais específicas, a referência a um tipo de estrutura de zeólito de aluminossilicato limita o material às peneiras

moleculares que não incluem o fósforo ou outros metais substituídos na estrutura. No entanto, para ser claro, conforme utilizado no presente, o "zeólito de aluminossilicato" exclui os materiais de aluminofosfato, tais como os materiais SAPO, ALPO e MeAPO, que incluem os átomos de alumínio e fosfato dentro da estrutura de zeólito.

[0078] Os aluminossilicatos, em geral, compreendem as estruturas estruturais tridimensionais abertas compostas por tetraedros TO_4 de compartilhamento de cantos, em que T é o Al ou Si. Em uma ou mais realizações, a peneira molecular de poro pequeno compreende os tetraedros de SiO_4 / AlO_4 e está ligado por átomos de oxigênio comuns para a formação de uma rede tridimensional. A peneira molecular de poro pequeno de uma ou mais realizações principalmente é diferenciada de acordo com a geometria dos vazios que são formados pela rede rígida do tetraedro (SiO_4) / AlO_4 . As entradas para os vazios são formadas a partir de 6, 8, 10 ou 12 átomos de anel em relação aos átomos que formam a abertura de entrada. Em uma ou mais realizações, a peneira molecular compreende os tamanhos de anel não superior a 8, incluindo 6 e 8.

[0079] De acordo com uma ou mais realizações, a peneira molecular pode ser com base na topologia de estrutura em que as estruturas são identificadas. Normalmente, qualquer tipo de estrutura de zeólito pode ser utilizado, tais como os tipos de estrutura de ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, SCO, CFI, SGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSO, MTF,

MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SOS, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON, ou suas combinações.

[0080] Em uma ou mais realizações, a peneira molecular compreende um zeólito de aluminossilicato de poros com 8 anéis pequenos. Conforme utilizado no presente, o termo "poro pequeno" se refere às aberturas de poro que são inferiores a cerca de 5 Angstroms, por exemplo, na ordem de cerca de 3,8 Angstroms. O termo "zeólitos com 8 anéis" se refere aos zeólitos que possuem aberturas de poro com 8 anéis. Alguns zeólitos com 8 anéis possuem unidades de construção secundárias duplas com seis anéis, em que uma estrutura do tipo gaiola é formada resultante da ligação de unidades de construção duplas com seis anéis por 4 anéis. Os zeólitos são construídos por unidades secundárias de construção (SBU) e unidades compostas de construção (CBU), e aparecem em muitas estruturas de estruturas diferentes. As unidades secundárias de construção contêm até 16 átomos tetraédricos e não são quirais. As unidades compostas de construção não são precisas ser aquirais e não necessariamente podem ser utilizadas para a construção de todo o seu esqueleto. Por exemplo, um grupo de zeólitos possui uma única unidade composta de construção de 4 anéis (s4r) em sua estrutura de estrutura. No anel 4, o "4" significa as posições dos átomos de silicônio e alumínio tetraédricos, e os átomos de oxigênio estão localizados entre os átomos tetraédricos. Outras unidades compostas de construção, por exemplo, incluem uma única unidade de 6 anéis (s6r), uma unidade dupla de 4 anéis (d4r) e uma unidade dupla de 6 anéis (d6r). A unidade d4r é criada unindo duas unidades s4r. A unidade d6r é criada unindo duas unidades s6r. Em uma unidade d6r, existem doze átomos

tetraédricos. Os tipos de estrutura zeolítica que possuem uma unidade de construção secundária d6r incluem o AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAE, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, MO, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC e WEN.

[0081] Em uma ou mais realizações, a peneira molecular é uma peneira molecular com 8 anéis com poros pequenos, que possui uma estrutura porosa e um tamanho máximo de anel de oito átomos tetraédricos. Em outras realizações, a peneira molecular de poro pequeno compreende uma unidade d6r. Por conseguinte, em uma ou mais realizações, a peneira molecular de poro pequeno possui um tipo de estrutura selecionado a partir de AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW, TSC, e suas combinações. Em outras realizações específicas, a peneira molecular possui um tipo de estrutura selecionado a partir do grupo que consiste em CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV e suas combinações. Ainda em outras realizações específicas, a peneira molecular de poro pequeno possui um tipo de estrutura selecionado a partir de CHA, AEI e AFX. Em uma ou mais realizações muito específicas, o componente de peneira molecular de poro pequeno possui o tipo de estrutura CHA.

[0082] Em uma ou mais realizações, as peneiras moleculares incluem os zeólitos de estrutura cristalina de chabazita (CHA) e são selecionados a partir de um zeólito de aluminossilicato, um borossilicato, um galossilicato, um SAPO e ALPO, um MeAPSO e um MeAPO. Em algumas realizações, a estrutura cristalina de CHA é um zeólito de aluminossilicato. Os zeólitos naturais e sintéticos também podem ser utilizados, mas os zeólitos sintéticos são de preferência uma vez que estes zeólitos possuem uma relação de sílica-alumina (SAR) mais uniforme, tamanho de cristalito e morfologia de cristalito, e possuem menor quantidade e menos impurezas concentradas (por exemplo, os metais alcalinos e alcalino terroso). Por exemplo, em algumas

realizações, a chabazita zeolítica inclui um mineral de tectossilicato de ocorrência natural de um grupo zeólito de Fórmula aproximada: $(Ca, Na_2, K_2, Mg) Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ (por exemplo, o silicato de alumínio de cálcio hidratado). Três formas sintéticas de chabazita zeolítica estão descritas em "*Zeolite Molecular Sieves*", por D. W. Breck, publicado em 1973 por John Wiley & Sons, que está incorporado no presente como referência. As três formas sintéticas relatadas por Breck são o Zeólito K-G, descrito em *J. Chem. Soc.*, página 2.822 (1956), Barrer *et al.*; Zeólito D, descrito na patente britânica 868.846 (1961); e Zeólito R, descrito na patente US 3.030.181, que estão incorporadas no presente como referência. A síntese de outra forma sintética de chabazita zeolítica, o SSZ-13, está descrita na patente US 4.544.538, que está incorporada no presente como referência. A síntese de uma forma sintética de uma peneira molecular que possui a estrutura cristalina de chabazita, silicoaluminofosfato 34 (SAPO-34), está descrita nas patentes US 4.440.871 e 7.264.789, que estão incorporadas no presente como referência. Um método para ainda produzir outra peneira molecular sintética que possui a estrutura de chabazita, SAPO-44, está descrito na patente US 6.162.415, que está incorporado como referência no presente.

[0083] Os zeólitos específicos que possuem a estrutura CHA que são úteis na presente invenção incluem, mas não estão limitados ao SSZ-13, SSZ-62, chabazita natural, zeólito K-G, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, CuSAPO-34, CuSAPO-44, CuSAPO-47 e ZYT-6.

[0084] A peneira molecular, normalmente, está presente na forma de um material altamente cristalino, o material sendo, pelo menos, cerca de 75% cristalino, pelo menos, cerca de 80% cristalino, pelo menos, cerca de 85% cristalino, pelo menos, cerca de 90% cristalino, pelo menos, cerca de 95% cristalino, pelo menos, cerca de 98% cristalino, pelo menos, cerca de 99%

cristalino, ou, pelo menos, cerca de 99,5% cristalino.

[0085]O tamanho de partícula do zeólito pode variar. Em geral, o tamanho de partícula do zeólito CHA pode ser caracterizado por meio de um tamanho de partícula D90 de cerca de 10 a cerca de 40 micra, de preferência, cerca de 10 a cerca de 30 micra, de maior preferência, de 10 micra a cerca de 20 micra. D90 é definido como o tamanho de partícula em que 90% das partículas possuem um tamanho de partícula mais fino.

[0086]As peneiras moleculares normalmente exibem uma área de superfície BET superior a 60 m²/g, frequentemente até cerca de 200 m²/g ou superior. O termo "área de superfície BET" se refere ao método de Brunauer, Emmett, Teller para determinar a área de superfície por adsorção de N₂. Em uma ou mais realizações, a área de superfície da área de superfície é, pelo menos, cerca de 200 m²/g, ou, pelo menos, cerca de 400 m²/g, ou, pelo menos, cerca de 600 m²/g.

[0087]Os zeólitos são materiais cristalinos que possuem tamanhos de poros bastante uniformes que, dependendo do tipo de zeólito e do tipo e quantidade de cátions incluídos na rede zeólito, variam a partir de cerca de 3 a 10 Angstroms de diâmetro.

[0088]A proporção de sílica para a alumina de uma peneira molecular de aluminossilicato pode variar ao longo de um amplo intervalo. Em uma ou mais realizações, a peneira molecular possui proporção molar de sílica para alumina (SAR) no intervalo de 2 a 300, incluindo de 5 a 250; de 5 a 200; de 5 a 100; e de 5 a 50. Em uma ou mais realizações específicas, a peneira molecular possui uma proporção molar de sílica para a alumina (SAR) no intervalo a partir de 10 a 200, de 10 a 100, de 10 a 75, de 10 a 60 e de 10 a 50; de 15 a 100, de 15 a 75, de 15 a 60 e de 15 a 50; de 20 a 100, de 20 a 75, de 20 a 60 e de 20 a 50.

[0089]Em uma ou mais realizações específicas, a peneira

molecular de poro pequeno possui o tipo de estrutura CHA e possui uma proporção de sílica para a alumina a partir de 2 a 300, incluindo de 5 a 250, de 5 a 200, de 5 a 100 e de 5 a 50; de 10 a 200, de 10 a 100, de 10 a 75, de 10 a 60 e de 10 a 50; de 15 a 100, de 15 a 75, de 15 a 60 e de 15 a 50; de 20 a 100, de 20 a 75, de 20 a 60 e de 20 a 50. Em uma realização específica, a peneira molecular de poro pequeno compreende o SSZ-13. Em uma realização muito específica, o SSZ-13 possui uma proporção de sílica para a alumina a partir de 2 a 300, incluindo de 5 a 250, de 5 a 200, de 5 a 100 e de 5 a 50; de 10 a 200, de 10 a 100, de 10 a 75, de 10 a 60 e de 10 a 50; de 15 a 100, de 15 a 75, de 15 a 60 e de 15 a 50; de 20 a 100, de 20 a 75, de 20 a 60 e de 20 a 50.

[0090]A síntese de zeólitos e materiais micro e mesoporosos relacionados varia de acordo com o tipo de estrutura do material zeolítico, mas normalmente envolve a combinação de diversos componentes (por exemplo, a sílica, alumina, fósforo, álcali, molde orgânico e similares) para formar um gel de síntese que, em seguida, é hidrotermicamente cristalizado para formar um produto final. O agente de direção da estrutura (SDA) pode estar na forma de um orgânico, isto é, o hidróxido tetraetilamônio (TEAOH), ou cátion inorgânico, isto é, o Na⁺ ou K⁺. Durante a cristalização, as unidades tetraédricas se organizam em torno do SDA para formar a estrutura desejada, e o SDA é frequentemente incorporado dentro da estrutura de poros dos cristais de zeólito. Em uma ou mais realizações, a cristalização dos materiais de peneira molecular pode ser obtida por meio da adição de agentes / moldes direcionadores de estrutura, núcleos ou elementos de cristal. Em alguns casos, a cristalização pode ser realizada a temperaturas inferiores a 100 °C. Uma peneira molecular que possui a estrutura CHA pode ser preparado de acordo com diversas técnicas conhecidas, por exemplo na patente US 8.293.198 de Beutel *et al.*; patente US 8.715.618 de Trukhan *et al.*; patente US 9.162.218 de Bull *et al.*; patente US 8.883.119 de Bull *et al.*, patente US 4.544.538 de Zones *et al.*; e

patente US 6.709.644 de Zones *et al.*, que estão incorporadas no presente como referência na sua totalidade.

[0091]De maneira opcional, o zeólito de metal alcalino obtido é trocado por NH_4 para formar a NH_4 -Chabazita. A troca de íons de NH_4 - pode ser realizada de acordo com diversas técnicas conhecidas, por exemplo, Bleken, F.; Bjorgen, M.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; e Olsbye, U. *Topics in Catalysis* 52, (2009), 218-228.

[0092]Os aluminossilicatos, em geral, compreendem as estruturas de armação aniônica tridimensional aberta por natureza. Os cátions equilibram a carga da armação aniônica e estão frouxamente associados com os oxigênios estruturais, enquanto o volume de poro restante é preenchido com as moléculas de água. Os cátions não estruturais, em geral, são trocáveis e as moléculas de água removíveis. Por exemplo, os átomos de alumínio presentes como parte da estrutura aniônica atraem o excesso de carga negativa que é compensada por cátions como cátions de metal. Normalmente, o teor de metal ou o grau de troca de um zeólito é determinado por meio da quantidade de espécies de metal presentes no zeólito. Em geral, existe três centros diferentes em zeólitos, descritos como as posições denominadas α , β e γ , que definem a posição dos espaços de troca (também denominados de “posições ou locais de troca”). Estes locais frequentemente são parcialmente ocupados por metais promotores e participam na reação de NH_3 -SCR. Quando as espécies de enxofre estão presentes, tais como o dióxido de enxofre ou trióxido de enxofre, os metais promotores dentro destes locais trocáveis se associam a estas espécies de enxofre para gerar os sulfitos de metais e sulfatos de metais. Por exemplo, as espécies de enxofre podem adsorver em zeólito CHA de troca de íons de cobre e formar o sulfato de cobre adsorvido (CuSO_4) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Estes adsorventes possuem uma afinidade elevada para a superfície do catalisador e bloqueiam os locais trocáveis (“locais reativos”), que promovem a

conversão de NOx. Além disso, as espécies de SOx, tais como o SO₂ e SO₃ exibem uma afinidade superior para os metais promotores, tais como o cobre em comparação com o NOx e, por conseguinte, são capazes de competir com sucesso com o NOx pelos locais reativos. O bloqueio desses locais reativos por meio do sulfato de cobre resulta em um declínio geral na atividade catalítica do catalisador. A remoção das espécies de sulfato dos locais reativos é frequentemente realizada em temperaturas elevadas na presença de hidrogênio ou hidrocarboneto, seguida de oxidação no ar. Frequentemente, tais condições de dessulfatação são acompanhadas por meio de uma penalidade elevada de combustível.

[0093]Na presente invenção, a exposição do catalisador envenenado com o enxofre descrito acima a um redutor à base de amônia a baixa temperatura (por exemplo, abaixo de 350 °C) resulta na conversão das espécies de sulfato de cobre em espécies de sulfato de amônio. Quando a temperatura é elevada, o sulfato de amônio é desorvido da superfície do catalisador e descarregado na atmosfera para formar o NH₃ e SO₂, por conseguinte, liberando o metal no local reativo e restaurando a atividade de conversão de NOx. Em algumas realizações, o sulfato de amônio se decompõe, por conseguinte, a uma temperatura substancialmente mais baixa do que o sulfato de cobre, por conseguinte, reduzindo a penalização de combustível frequentemente associada ao processo de dessulfatação.

(B) SUBSTRATO

[0094]De acordo com uma ou mais realizações, o substrato para a composição do artigo catalítico (isto é, a composição do catalisador de SCR) pode ser construído por qualquer material normalmente utilizado para a preparação dos catalisadores para automóveis e normalmente compreendem uma estrutura em favo de mel de metal ou cerâmica. O substrato normalmente fornece uma pluralidade de superfícies de parede sobre as quais a composição

de revestimento de lavagem do artigo de catalisador (isto é, o catalisador de SCR) é aplicada e aderida, por conseguinte, atuando como um transportador para a composição do catalisador.

[0095] Os substratos de metal exemplificativos incluem os metais resistentes ao calor e as ligas de metal, tais como o titânio e aço inoxidável, bem como outras ligas nas quais o ferro é um componente substancial ou principal. Tais ligas podem conter um ou mais de níquel, cromo e/ou alumínio, e a quantidade total destes metais, de maneira vantajosa, pode compreender, pelo menos, 15% em peso de liga, por exemplo, de 10 a 25% em peso de cromo, de 3 a 8% em peso de alumínio e até 20% de níquel. As ligas também podem conter quantidades pequenas ou vestigiais de um ou mais outros metais, tais como o manganês, cobre, vanádio, titânio e similares. A superfície ou os transportadores de metal podem ser oxidados a temperaturas elevadas, por exemplo, 1.000° C e superiores, para formar uma camada de óxido na superfície do substrato, aprimorando a resistência à corrosão da liga e facilitando a adesão da camada de revestimento à superfície de metal.

[0096] Os materiais cerâmicos utilizados para construir o substrato podem incluir qualquer material refratário adequado, por exemplo, a cordierita, mulita, alumina de cordierita- α , carbida de silicone, nitreto de silicone, titanato de alumínio, mulita de zircão, espodumeno, magnésia de alumina-sílica, silicato de zircão, silimanita, silicatos de magnésio, zircão, petalita, alumina α , aluminossilicatos e similares.

[0097] Qualquer substrato adequado pode ser empregue, tal como um substrato de fluxo monolítico direto que possui uma pluralidade de passagens finas de fluxo de gás paralelo, estendendo-se de uma fase de entrada para uma face de saída do substrato de tal maneira que as passagens sejam abertas para o fluxo de fluido. As passagens, que essencialmente são trajetórias diretas da entrada para a saída, são definidas por paredes nas quais

o material catalítico é revestido como um revestimento de lavagem, de maneira que os gases que fluem por meio das passagens entram em contato com o material catalítico. As passagens de fluxo do substrato monolítico são canais de paredes finas que podem possuir qualquer formato de seção transversal adequada, tal como o trapezoidal, retangular, quadrado, sinusoidal, hexagonal, oval, circular e similares. Tais estruturas podem conter de cerca de 60 a cerca de 1.200 ou mais aberturas de entrada de gás (isto é, as "células") por polegada quadrada de seção transversal (cpsi), mais usualmente a partir de cerca de 300 a 600 cpsi. A espessura da parede dos substratos de fluxo pode variar, com um intervalo típico entre 0,00508 e 0,254 cm (0,002 e 0,1 polegadas). Um substrato de passagem representativo comercialmente disponível é um substrato de cordierita que possui 400 cpsi e uma espessura de parede de 6 mil, ou 600 cpsi e uma espessura de parede de 4 mil. No entanto, será entendido que a presente invenção não está limitada a um tipo de substrato, material ou geometria especial.

[0098] Em realizações alternativas, o substrato pode ser um substrato de fluxo na parede, em que cada passagem é bloqueada em uma extremidade do corpo do substrato com um encaixe não poroso, com passagens alternadas bloqueadas nas faces terminais opostas. Isso requer que o gás flua pelas paredes porosas do substrato de fluxo da parede para alcançar a saída. Tais substratos monolíticos diretos podem conter até cerca de 700 ou mais cpsi, tal como de cerca de 100 a 400 cpsi e mais normalmente cerca de 200 a cerca de 300 cpsi. O formato da seção transversal das células pode variar conforme descrito acima. Os substratos de fluxo de parede normalmente possuem uma espessura de parede entre 0,00508 e 0,254 cm (0,002 e 0,1 polegadas). Um substrato de fluxo de parede comercialmente disponível representativo é construído a partir de uma cordierita porosa, um exemplo do qual possui 200 cpsi e 10 mil de espessura de parede ou 300 cpsi com 8 mil de

espessura de parede e porosidade de parede entre 45 e 65%. Outros materiais cerâmicos, tais como o titanato de alumínio, carboneto de silicone e nitreto de silicone, também são utilizados como substratos de filtro de fluxo de parede. No entanto, será entendido que a presente invenção não está limitada a um tipo de substrato, material ou geometria especial. Observe que quando o substrato é um substrato de fluxo de parede, a composição de artigo catalítico (isto é, o catalisador de SCR) pode permear na estrutura porosa das paredes porosas (isto é, a oclusão parcial ou total das aberturas dos poros) além de ser eliminada na superfície das paredes. As Figuras 1 e 2 ilustram um substrato exemplificativo (2) na forma de um substrato de fluxo revestido com uma composição de revestimento de lavagem conforme descrito no presente. Referindo-se à Figura 1, o substrato exemplificativo (2) possui um formato cilíndrico e uma superfície externa cilíndrica (4), uma face terminal (6) a montante e uma face terminal (8) à jusante correspondente, que é idêntica à face terminal (6). O substrato (2) possui uma pluralidade de passagens finas de fluxo de gás paralelo (10) formado nele. Conforme observado na Figura 2, as passagens de fluxo (10) são formadas pelas paredes (12) e se estendem por meio do transportador (2) desde a face final a montante (6) até a extremidade à jusante (8), as passagens (10) sendo não obstruídas de maneira a possibilitar o fluxo de um fluido, por exemplo, uma corrente gasosa, longitudinalmente por meio do transportador (2) por meio de passagens de fluxo de gás (10). Conforme mais facilmente observado na Figura 2, as paredes (12) são dimensionadas e configuradas de maneira que as passagens de fluxo de gás (10) possuam um formato poligonal substancialmente regular. Conforme mostrado, a composição de revestimento de lavagem pode ser aplicada em camadas múltiplas distintas, caso desejado. Na realização ilustrada, o revestimento de lavagem consiste em uma camada discreta de fundo de lavagem (14) aderente às paredes (12) do elemento de suporte e em uma

segunda camada de revestimento superior discreta (16) revestida sobre a camada de fundo do revestimento de lavagem (14). A presente invenção pode ser praticada com um ou mais (por exemplo, 2, 3 ou 4) camadas de revestimento de lavagem e não está limitada à realização de duas camadas ilustrada.

[0099]De maneira alternativa, as Figuras 1 e 3 ilustram um substrato exemplificativo (2) na forma de um substrato de filtro de fluxo de parede revestido com uma composição de revestimento de lavagem, conforme descrito no presente. Conforme observado na Figura 3, o substrato exemplificativo (2) possui uma pluralidade de passagens (52). As passagens são revestidas tubularmente por meio das paredes internas (53) do substrato do filtro. O substrato possui uma extremidade de entrada (54) e uma extremidade de saída (56). As passagens alternativas estão tampadas na extremidade de entrada com os tampões de entrada (58) e na extremidade de saída com os tampões de saída (60) para formar os padrões de xadrez opostos na entrada (54) e na saída (56). A corrente de gás (62) entra por meio da entrada do canal não tampado (64), é interrompido por meio do tampão de saída (60) e difunde por meio das paredes do canal (53) (que são porosas) para o lado de saída (66). O gás não pode passar de volta para o lado de entrada das paredes devido aos tampões de entrada (58). O filtro de fluxo de parede porosa utilizado na presente invenção é catalisado pelo fato da parede de dito elemento conter ou conter um ou mais materiais catalíticos. Os materiais catalíticos podem estar presentes no lado de entrada da parede do elemento isoladamente, o lado de saída isoladamente, ambos os lados de entrada e saída, ou a própria parede pode ser preenchida com todo ou parte do material catalítico. A presente invenção inclui a utilização de uma ou mais camadas de material catalítico que estão dentro da parede ou nas paredes de entrada e/ou saída do elemento.

[00100]Ao descrever a quantidade de componentes de revestimento catalítico de lavagem ou de metal ou de outros componentes da composição, é conveniente utilizar as unidades de peso de componente por unidade de volume de substrato de catalisador. Por conseguinte, as unidades, gramas por polegada cúbica ("g/in³") e gramas por pé cúbico ("g/ft³"), são utilizadas no presente para significar o peso de um componente por volume do substrato, incluindo o volume de espaços vazios do substrato. Outras unidades de peso por volume, tal como g/L, também são utilizadas algumas vezes. A carga total do artigo catalítico (isto é, ambos os metais de troca de íons no material de suporte de zeólito) no substrato de catalisador, tal como um substrato de fluxo monolítico direto, normalmente, é de cerca de 0,1 a cerca de 6 g/in³, e mais normalmente de cerca de 1 a cerca de 5 g/in³. Observe que estes pesos por unidade de volume normalmente são calculados pesando o substrato de catalisador antes e após o tratamento com a composição de revestimento de catalisador, e uma vez que o processo de tratamento envolve a secagem e calcinação do substrato de catalisador a temperatura elevada, estes pesos representam um solvente essencialmente revestimento de catalisador livre, uma vez que essencialmente toda a água da pasta de revestimento de lavagem foi removida.

(C) MÉTODO DE PRODUÇÃO

[00101]A preparação da peneira molecular de metal de troca de íons normalmente compreende um processo de troca de íons da peneira molecular na forma de partículas com uma solução precursora de metal. Os múltiplos precursores de metais podem ser de troca por íons ao mesmo tempo ou separadamente, podem utilizar a mesma solução externa ou soluções externas separadas e são de troca por íons nas mesmas partículas de suporte.

[00102]Por exemplo, em determinadas realizações, as peneiras moleculares de metal de troca de íons foram previamente preparados utilizando

as técnicas de troca de íons descritas nas patentes US 9.138.732 de Bull *et al.* e 8.715.618 de Trukhan *et al.*, que estão incorporadas no presente como referência na sua totalidade. Estes processos de troca de íons descrevem a preparação de um catalisador de zeólito CHA de troca de íons de cobre. Estas partículas opcionalmente podem sofrer mais troca de íons com, pelo menos, um precursor de metal adicional.

[00103]A concentração do precursor de metal utilizado para a preparação das peneiras moleculares de metal de troca de íons pode variar a partir de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso em relação ao peso das peneiras moleculares de metal de troca de íons.

[00104]As partículas de suporte, em geral, são suficientemente secas para substancialmente absorver toda a solução para formar um sólido úmido. Após o tratamento das partículas de suporte com a solução dos precursores de metais, as partículas são secas, tal como por meio do tratamento térmico das partículas a temperatura elevada (por exemplo, de 100 a 150° C) durante um período de tempo (por exemplo, de 1 a 3 horas) e, em seguida, a calcinação para converter os componentes de metal para uma forma de óxido mais cataliticamente ativa. Um processo de calcinação exemplar envolve o tratamento térmico ao ar a uma temperatura de cerca de 500 a 800° C durante cerca de 1 a 3 horas. O processo acima pode ser repetido conforme necessário para alcançar o nível desejado de precursor de metal que é de troca de íons. O material resultante pode ser armazenado como um pó seco ou em forma de pasta.

(D) PROCESSO DE REVESTIMENTO DE SUBSTRATO

[00105]A composição do catalisador mencionada acima, na forma de partículas transportadoras contendo uma combinação de componentes de metal de troca por íons, é misturada com a água para a formação de uma pasta para os propósitos de revestimento de um substrato de catalisador, tal como

um substrato do tipo favo de mel.

[00106] Conforme mencionado anteriormente, além das partículas de catalisador, que contêm as peneiras moleculares de troca por íons de metal, a pasta opcionalmente pode conter, pelo menos, um precursor de metal adicional. Os precursores de metais utilizados são os sais de metais conhecidos no estado da técnica.

[00107] Além das partículas de catalisador, a pasta opcionalmente pode conter os ligantes tal como a alumina, sílica e/ou titânia, estabilizantes hidrossolúveis ou dispersíveis em água (por exemplo, o acetato de bário), promotores (por exemplo, o nitrato de lantânio), espessantes associativos e/ou tensoativos (incluindo os tensoativos aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfotéricos).

[00108] Quando presente, o ligante normalmente é utilizado em uma quantidade a partir de cerca de 0,05 g/in³ a cerca de 1 g/in³. Quando se utiliza a alumina como ligante, por exemplo, pode ser a boemita, gama-alumina, delta / teta-alumina, sílica-alumina, zircônia-alumina ou suas combinações.

[00109] A pasta pode ser moída para intensificar a mistura das partículas e a formação de um material homogêneo. A moagem pode ser realizada em um moinho de bolas, moinho contínuo ou outro equipamento similar, e o teor de sólidos da pasta, por exemplo, pode ser cerca de 10 a 60% em peso, mais especialmente, cerca de 30 a 40% em peso. Em uma realização, a pasta após a moagem é caracterizada por um tamanho de partícula D90 de cerca de 10 a cerca de 40 micra, de preferência, de 10 a 30 micra, de de maior preferência, a partir de cerca de 10 a cerca de 15 micra. O D90 é definido como o tamanho de partícula em que 90% das partículas possuem um tamanho de partícula mais fino.

[00110] A pasta, em seguida, é revestida no substrato de catalisador utilizando uma técnica de revestimento de lavagem conhecida no

estado da técnica. Em uma realização, o substrato de catalisador é mergulhado uma ou mais vezes na pasta ou de outra maneira revestido com a pasta. Em seguida, o substrato revestido é seco a uma temperatura elevada (por exemplo, de 100 a 150 °C) durante um período de tempo (por exemplo, de cerca de 10 minutos a cerca de 3 horas) e, em seguida, calcinado por aquecimento, por exemplo, de 400 a 600 °C., normalmente durante cerca de 10 minutos a cerca de 3 horas. Após a secagem e calcinação, a camada de revestimento final do revestimento de lavagem pode ser observada como essencialmente livre de solvente.

[00111]Após a calcinação, a carga do catalisador pode ser determinada por meio do cálculo da diferença nos pesos revestidos e não revestidos do substrato. Como será evidente para os técnicos no assunto, a carga do catalisador pode ser modificada alterando a reologia da pasta. Além disso, o processo de revestimento / secagem / calcinação para gerar um revestimento de lavagem pode ser repetido conforme necessário para construir o revestimento até ao nível ou espessura de carga desejada, o que significa que pode ser aplicada mais do que uma camada de revestimento de lavagem.

[00112]A composição do catalisador pode ser aplicada como uma única camada ou em múltiplas camadas. Em uma realização, o catalisador é aplicado em uma única camada (por exemplo, apenas na camada 14 da Figura 2). Em outra realização, a composição do catalisador é aplicada em múltiplas camadas (por exemplo, as camadas 14 e 16 da Figura 2). A camada 14 e a camada 16 podem ser as mesmas de composição diferente.

MÉTODOS DE DESSULFATAÇÃO

[00113]Em geral, o SO_x está sempre presente na corrente de gás de escape, além do NO_x. Embora a quantidade de SO_x seja muito menor que o NO_x (por exemplo, SO_x:NO_x = 1:1.000), o SO_x opcionalmente irá envenenar o catalisador de SCR, devido à maior afinidade do SO_x pelos locais reativos

presentes na superfície do catalisador em comparação ao NOx. Uma vez que o SOx é adsorvido no local reativo do catalisador de SCR, ele forma uma espécie de sulfato e permanece fortemente associado à superfície do catalisador, por conseguinte, bloqueando os locais reativos que promovem a conversão de NOx. Os métodos de dessulfatação para remover o enxofre da superfície do catalisador e locais reativos livres para restaurar a atividade catalítica de conversão de NOx são necessários.

[00114]A presente invenção, por conseguinte, fornece os métodos de dessulfatação que prosseguem em parte a baixa temperatura na presença de um redutor à base de amônia para dessorver o enxofre de um catalisador de SCR envenenado com o enxofre, para restaurar a sua atividade catalítica de conversão de NOx. Em algumas realizações, um método para dessulfatar um catalisador de peneira molecular promovido por metal que possui uma quantidade de enxofre no mesmo, compreende o tratamento do catalisador de peneira molecular promovido por metal com uma corrente gasosa que compreende um redutor por um primeiro período de tempo de tratamento e a uma primeira temperatura de tratamento suficiente para transformar o sulfato de metal em sulfato de amônio seguido de aquecimento do catalisador durante um segundo período de tempo de tratamento a uma segunda temperatura de tratamento superior suficiente para dessorver o enxofre da superfície do catalisador de peneira molecular promovido por metal. Este processo para a remoção de enxofre aumenta a atividade de conversão de NOx do catalisador de peneira molecular promovido por metal, em que a temperatura de tratamento é inferior a cerca de 350° C durante, pelo menos, uma parte do primeiro tempo de tratamento e em que a proporção molar de redutor gasoso para o NOx durante a etapa de tratamento é, pelo menos, cerca de 1,05:1.

[00115]Em algumas realizações, o redutor compreende a amônia ou qualquer seu precursor, tais como a hidrazina, ureia ((NH₂)₂CO), carbonato

de amônio, carbamato de amônio, carbonato de hidrogênio de amônio ou formato de amônio. Em geral, o agente de redução utilizado para os processos de dessulfatação em termos gerais promove a dessorção do enxofre a partir dos locais reativos no catalisador, formando uma espécie de sulfato de amônio. As espécies de sulfato de amônio podem dissociar a temperaturas inferiores a 600° C da superfície do catalisador para liberar os locais reativos no catalisador. A atividade de conversão de NOx, por conseguinte, é restaurada.

[00116]A quantidade de redutor utilizada é em excesso em comparação com a quantidade de NOx presente na corrente de gás de escape. Em uma ou mais realizações, a quantidade em excesso de redutor utilizada é uma quantidade que fornece uma proporção molar de redutor para o NOx (também referida como a proporção estequiométrica normalizada ou proporção de NSR) a partir de cerca de 1,05:1 a cerca de 10:1, de preferência, superior a que cerca de 1,1:1, ou superior a cerca de 1,5:1, ou superior a cerca de 2:1, ou superior a cerca de 2,5:1, ou ainda superior a cerca de 3:1. Em determinadas realizações, a proporção de NSR durante o tratamento de dessulfatação é superior a cerca de 4:1.

[00117]Em algumas realizações, uma parte do primeiro período de tempo de tratamento varia a partir de cerca de 1 segundo a cerca de 20 minutos, de preferência, cerca de 15 segundos a cerca de 20 minutos, de maior preferência, de cerca de 45 segundos a cerca de 20 minutos (por exemplo, pelo menos, 1 segundo, pelo menos, 15 segundos ou, pelo menos, 45 segundos) a uma primeira temperatura. Em algumas realizações, pode existir diversas partes do primeiro período de tempo de tratamento. Em algumas realizações, o tempo de tratamento é dividido em, pelo menos, duas partes de tempo. Em algumas realizações, uma parte do primeiro tempo de tratamento varia a partir de cerca de 1% a cerca de 100%, de preferência, a partir de cerca de 10% a cerca de 100. Por exemplo, em algumas realizações uma parte do primeiro

tempo de tratamento é de cerca de 1%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90 %, 95% ou cerca de 99% do primeiro tempo de tratamento.

[00118]O tempo de tratamento do método de dessulfatação compreende diversas partes de tempo a múltiplas temperaturas. Em algumas realizações, a primeira temperatura de tratamento é inferior a cerca de 350° C durante, pelo menos, uma primeira parte de tempo de tratamento. Embora não esteja vinculada a nenhuma teoria de operação específica, a essa temperatura mais baixa, as espécies de sulfato de metal (sulfato de cobre), que residem na superfície do catalisador bloqueando os locais de metal catalítico responsáveis pela redução de NOx, passam por meio de um processo de troca de íons com o redutor à base de amônia para gerar uma espécie de sulfato de amônio. As espécies de sulfato de amônio geradas, no momento, podem ser removidas da superfície do catalisador a uma segunda temperatura aumentada durante uma parte do tempo de tratamento, por conseguinte, liberando o enxofre do metal para restaurar a função catalítica do local do metal. Em algumas realizações, a segunda temperatura é de cerca de 425 °C, em que a espécie de sulfato de amônio é desorvida da superfície do catalisador. A formação das espécies de sulfato de amônio na primeira temperatura abaixo de 350 °C antes de aumentar a temperatura de tratamento até a segunda temperatura mais elevada de cerca de 400 °C a cerca de 600 °C minimiza a quantidade de tempo que o catalisador é exposto a temperaturas elevadas conhecidas por diminuir o desempenho do catalisador de SCR. Além disso, embora não esteja ligado a nenhuma teoria especial de operação, a espécie sulfato de amônio é a espécie sulfato de preferência para remover o enxofre do catalisador uma vez que exibe uma estabilidade térmica reduzida em comparação com o sulfato de cobre e, por conseguinte, pode ser removida da superfície catalítica a baixa temperatura (isto é, < 600 °C) em comparação com o sulfato de cobre (isto é, > 600 °C).

Outras realizações incluem os métodos utilizando uma primeira temperatura não superior a cerca de 250 °C, de preferência, não superior a cerca de 300° C, de preferência, não superior a cerca de 350 °C e uma segunda temperatura aumentada para uma temperatura máxima no intervalo a partir de cerca de 400 °C cerca de 600 °C (não superior a 400 °C ou inferior a 500 °C ou inferior a 600 °C). Em algumas realizações, a temperatura durante o método de dessulfatação é aumentada ao longo de um intervalo de temperatura ao longo do período de tempo de tratamento. Por exemplo, em algumas realizações, a temperatura de tratamento está no intervalo a partir de cerca de 250 °C a cerca de 425 °C.

[00119]A quantidade do segundo tempo de tratamento suficiente para dessorver o enxofre da superfície da composição do catalisador varia a partir de cerca de 1 segundo a cerca de 60 minutos, de preferência, de 1 segundo a cerca de 30 minutos, de maior preferência, de cerca de 1 minuto a 10 minutos (por exemplo, pelo menos, 1 segundo ou, pelo menos, 1 minuto). O segundo tempo de tratamento pode ser dividido em diversas partes de tempo para o tratamento de dessulfatação que ocorre a múltiplas temperaturas. Em algumas realizações, a primeira parte do segundo período de tempo de tratamento varia a partir de cerca de 1 segundo a cerca de 20 minutos, de preferência, de cerca de 15 segundos a cerca de 20 minutos, de maior preferência, de cerca de 45 segundos a cerca de 20 minutos (por exemplo, pelo menos, 1 segundo, pelo menos, 15 segundos ou, pelo menos, 45 segundos) a uma primeira temperatura. Em algumas realizações, a segunda parte do segundo período de tempo de tratamento varia a partir de cerca de 1 segundo a cerca de 20 minutos, de preferência, de cerca de 1 minuto a cerca de 20 minutos, de preferência, de cerca de 5 minutos a cerca de 20 minutos (por exemplo, pelo menos, 1 segundo ou, pelo menos, um minuto ou, pelo menos, 5 minutos) a uma segunda temperatura. Em algumas realizações, o tempo de

tratamento é dividido em, pelo menos, duas partes de tempo. Em algumas realizações, uma parte do segundo tempo de tratamento varia a partir de cerca de 1% a cerca de 99%. Por exemplo, em algumas realizações, uma parte do segundo tempo de tratamento é de cerca de 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% ou cerca de 99% do segundo tempo de tratamento.

[00120]Em algumas realizações, o primeiro período de tempo de tratamento (isto é, o tempo para adição de redutor a baixa temperatura) é de cerca de 5% a cerca de 80% do tempo de tratamento, de preferência, de cerca de 10% a cerca de 50% do tempo de tratamento, cerca de 10% a cerca de 20% do tempo total de tratamento (isto é, pelo menos, 5% ou, pelo menos, 10% do tempo de tratamento).

[00121]A quantidade de enxofre dessorvido durante o método de dessulfatação pode ser medida como o dióxido de enxofre gasoso (SO_2) liberado. Conforme mencionado acima, adicionar o redutor à base de amônia durante a primeira temperatura na primeira temperatura promove a dessorção de enxofre formando uma espécie de sulfato de amônio na superfície do catalisador, que posteriormente durante o segundo tempo de tratamento na segunda temperatura de tratamento se dissocia do catalisador e na corrente gasosa de escape como SO_2 e uma espécie de amônia. Em algumas realizações, a quantidade de enxofre dessorvido do catalisador pode ser diretamente correlacionada com a quantidade de SO_2 liberada na corrente de gás de escape a jusante do catalisador. A quantidade de SO_2 liberada na corrente de gás de escape pode ser determinada medindo a diferença de SO_2 presente na corrente de gás de escape antes e após a dessulfatação. Em algumas realizações, a quantidade de SO_2 liberado é, pelo menos, cerca de 5 ppm ou, pelo menos, cerca de 10 ppm ou, pelo menos, cerca de 20 ppm ou, pelo menos, cerca de 30 ppm.

[00122]A quantidade de SO₂ liberada na corrente de gás pode ser diretamente correlacionada à quantidade de enxofre removida durante a dessulfatação. Em uma ou mais realizações, a quantidade de enxofre removida durante a dessulfatação é, pelo menos, cerca de 50% ou, pelo menos, cerca de 60% ou, pelo menos, cerca de 70% ou, pelo menos, cerca de 80% ou, pelo menos, cerca de 90% ou, pelo menos, cerca de 95% o teor total de enxofre em peso no catalisador.

[00123]A dessulfatação de composições de catalisador envenenadas com o enxofre, utilizando o método de dessulfatação da presente invenção, restaura a atividade de conversão de NO_x de tais catalisadores regenerados. O aumento na atividade de conversão de NO_x do catalisador regenerado comparado com o catalisador envenenado com o enxofre pode ser determinado medindo a diferença na atividade de conversão de NO_x da composição do catalisador antes e após a dessulfatação da composição do catalisador. Em algumas realizações, a eficiência de deNO_x de uma composição do catalisador pode ser restaurada para, pelo menos, 50%, de preferência, pelo menos, 60%, de preferência, pelo menos, 70%.

[00124]Nos casos em que a eficiência insuficiente dos deNO_x é restaurada, o processo de dessulfatação em duas etapas pode ser repetido duas ou diversas vezes até que a atividade suficiente seja restaurada.

SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÕES

[00125]A presente invenção fornece um sistema de tratamento de emissões que incorpora a composição do catalisador de redução catalítica seletiva (SCR) (isto é, o artigo catalítico) descrito no presente e os métodos para a sua dessulfatação. A composição do catalisador de SCR da presente invenção normalmente é utilizada em um sistema integrado de tratamento de emissões que compreende um ou mais componentes adicionais para o tratamento de emissões de gases de escape, por exemplo, as emissões de

gases de escape de um motor a diesel, que se comunicam com uma unidade do controlador. A unidade do controlador recebe as informações de diversos componentes do sistema de tratamento de emissão e pode determinar quando um tratamento de dessulfatação é necessário e ativar o mesmo. Por exemplo, o sistema de tratamento de emissão ainda pode compreender um componente de filtro de fuligem catalisado (CSF) e/ou um artigo catalítico de oxidação a diesel seletiva (DOC). O catalisador de SCR normalmente está localizado a montante ou a jusante do filtro de fuligem e a jusante do componente de catalisador de oxidação por diesel, embora a colocação relativa dos diversos componentes do sistema de tratamento de emissão possa ser variada. O sistema de tratamento inclui os componentes adicionais, tais como os injetores de redutor para os precursores de amônia, e opcionalmente pode incluir quaisquer componentes adicionais de filtragem de partículas, sensores para detectar os componentes gasosos dentro da corrente de gás de escape, componentes de armazenamento e/ou retenção de NOx. A lista precedente de componentes é meramente ilustrativa e não deve ser tomada como limitando o âmbito da presente invenção.

[00126] O CSF pode compreender um substrato revestido com uma camada de revestimento de lavagem contendo um ou mais catalisadores para queimar as fuligens aprisionadas e/ou as emissões de correntes de gás de escape oxidantes. Em geral, o catalisador de queima de fuligem pode ser qualquer catalisador conhecido para a combustão de fuligem. Por exemplo, o LCR pode ser catalisado com um ou mais óxidos refratários de área elevada de superfície (por exemplo, um óxido de alumina ou zircônia) e/ou um catalisador de oxidação (por exemplo, a ceria-zircônia) para a combustão de hidrocarbonetos não queimados e para alguns graus particulados. O catalisador de queima de fuligem pode ser um catalisador de oxidação que compreende um ou mais catalisadores de metais preciosos (por exemplo, a platina, paládio

e/ou ródio). Em algumas realizações, o CSF pode compreender um substrato revestido com uma camada de revestimento de lavagem contendo um ou mais catalisadores para reduzir o NOx nas emissões da corrente de gás de escape.

[00127] Um sistema exemplificativo de tratamento de emissões é ilustrado na Figura 4, que representa uma representação esquemática de um sistema de tratamento de emissões (32). Conforme mostrado, uma corrente de gás de escape contendo os poluentes gasosos e material particulado é transportada por meio tubo de escape (36) de um motor (34) para um catalisador de oxidação a diesel (DOC) (38) para um filtro de fuligem catalisado (CSF) (42) para um catalisador redutor catalítico seletivo (SCR) também denominado de catalisador de redução seletiva (SRC) (46). No DOC (38), os hidrocarbonetos gasosos e não voláteis não queimados (isto é, o SOF) e o monóxido de carbono são amplamente queimados para formar o dióxido de carbono e água. Além disso, uma proporção do NO do componente NOx pode ser oxidada para NO₂ no DOC.

[00128] A corrente de escape, em seguida, é transportada por meio do tubo de escape (40) para um filtro de fuligem catalisado (CSF) (42), que retém o material particulado presente na corrente de gás de escape. O CSF (42) opcionalmente é catalisado para a regeneração de fuligem passiva ou ativa.

[00129] Após a remoção do material particulado, por meio de CSF (42), a corrente de gás de escape é transportada por meio do tubo de escape (44) para um componente (46) de redução catalítica seletiva a jusante (SCR) para o tratamento adicional e/ou conversão de NOx. O gás de escape passa por meio do componente de SCR (46) a uma taxa de fluxo que possibilita tempo suficiente para a composição do catalisador reduzir o nível de NOx no gás de escape a uma determinada temperatura.

[00130] Um injetor (50) para introduzir um agente de redução de

nitrogênio na corrente de escape está localizado a montante do catalisador de SCR (46). O agente de redução de nitrogênio introduzido na corrente de escape gasoso promove a redução do NOx para N₂ e água à medida que o gás é exposto à composição do catalisador.

[00131] Além disso, este agente de redução de nitrogênio pode ser introduzido no gás de escape antes de entrar em contato com o componente de SCR (46) para o tratamento de NOx. Em geral, este agente de redução para os processos SCR, em termos gerais, significa qualquer composto que promova a redução de NOx em um gás de escape. Os exemplos de tais redutores incluem a amônia, hidrazina ou qualquer precursor de amônia adequado tal como a ureia ((NH₂)₂CO), carbonato de amônio, carbamato de amônio, carbonato de hidrogênio de amônio ou formato de amônio.

[00132] Um injetor adicional (68) pode ser opcionalmente adicionado ao sistema de tratamento de emissão (32) para introduzir um segundo agente de redução de nitrogênio na corrente de escape localizada a montante do componente de SCR (46) utilizado no processo de dessulfatação do componente de SCR (46). O injetor (68) pode estar localizado a montante ou a jusante do injetor (50). Em geral, o agente de redução para os processos de dessulfatação também incluía amônia, hidrazina ou qualquer precursor de amônia adequado tal como a ureia ((NH₂)₂CO), carbonato de amônio, carbamato de amônio, carbonato de hidrogênio de amônio ou formato de amônio. O agente de redução de nitrogênio para o injetor (50) e (68) pode ser o mesmo ou diferente. Se o agente de redução de nitrogênio para o injetor (50) e (68) for o mesmo, apenas um injetor pode ser utilizado para a redução de NOx e para a dessulfatação de SRC 46, isto, o injetor (50) no sistema de tratamento de emissão (32). Em relação ao processo de SCR, é fornecido um método para a redução de NOx em um gás de escape, que compreende colocar em contato o gás de escape com a composição do catalisador descrita no

presente e, opcionalmente, na presença de um redutor durante um tempo e temperatura suficientes para reduzir cataliticamente o NOx, por conseguinte, reduzindo a concentração de NOx no gás de escape. A quantidade de redução de NOx é dependente do tempo de contato da corrente de gás de escape com o catalisador e, por conseguinte, depende da velocidade espacial, que é definida como a taxa de fluxo de gás que compreende toda a mistura de reação dividida pelo volume geométrico do monólito do catalisador.

[00133]Os gases de escape também contêm uma pequena quantidade de enxofre. O enxofre pode estar presente como um constituinte do combustível ou diversos lubrificantes no motor (34). As partes do enxofre podem ser adsorvidas no componente de SCR (46). O enxofre adsorvido ocupa os locais catalíticos do componente de SCR (46) responsável pela conversão de NOx, resultando em um “envenenamento” ou redução da eficácia do componente de SCR (46) para catalisar essa conversão de NOx. O componente de SCR (46) pode ser de qualquer tipo de catalisador conhecido no estado da técnica propenso a envenenamento por enxofre, tal como um catalisador de peneira molecular promovido por metal.

[00134]O enxofre adsorvido exibe uma forte afinidade em relação ao componente de SCR (46) e, de acordo com muitos processos de dessulfatação da técnica anterior, muitas vezes apenas temperaturas elevadas possibilitam a remoção das espécies de enxofre em quantidades significativas para regenerar o catalisador. As temperaturas elevadas requeridas para regenerar o catalisador em tais processos podem danificar ou reduzir a vida útil do componente de SCR (46) ou outros catalisadores ou componentes do sistema de tratamento de emissão (32). Um aumento temporário na utilização de combustível frequentemente é uma consequência para ser capaz de gerar essas temperaturas elevadas para a dessulfatação, o que aumenta o custo geral para operar o veículo. Em algumas aplicações, as temperaturas

necessárias para a dessulfatação não podem ser obtidas sem uma penalidade de combustível inaceitável.

[00135] Os sensores opcionalmente podem ser instalados no sistema de emissão para medir a quantidade de determinados componentes gasosos presentes no sistema de tratamento de emissão (32). Em algumas realizações, um sensor tal como o (70) pode ser instalado a jusante do componente de SCR (46) para medir a quantidade de NOx presente na corrente de gás de escape no tubo de escape (48). As medições predeterminadas de NOx podem indicar a quantidade de acumulação de enxofre no catalisador de SCR (46). Se o sensor medir uma quantidade de NOx na corrente de gás de escape, que excede tais medições predeterminadas, tal resultado será comunicado do sensor (70) à unidade do controlador (80). A unidade do controlador (80), por conseguinte, pode avaliar o resultado da medição de NOx obtida do sensor (70) isoladamente ou em combinação com os resultados adicionais obtidos de outros catalisadores ou componentes do sistema de tratamento de emissão (32) para decidir se a dessulfatação do componente de SCR (46) é necessária.

[00136] Em algumas realizações, um sensor tal como o (72) pode ser instalado a montante ou a jusante do componente de SCR (46) para medir a quantidade de SOx presente na corrente de gás de escape no tubo de escape (48). As medições predeterminadas de SOx podem indicar a quantidade de acumulação de enxofre na SCR catalisador (46). Se o sensor mede uma quantidade de SOx na corrente de gás de escape, que excede tal medição predeterminada, tal resultado será comunicado a partir do sensor (72) à unidade de controlador (80). A unidade de controlador (80), por conseguinte, pode avaliar o resultado da medição de SOx obtida do sensor (72) isoladamente ou em combinação com resultados adicionais obtidos de outros catalisadores ou componentes do sistema de tratamento de emissão (32) para decidir se a

dessulfatação do componente de SCR (46) é necessária.

[00137] Em algumas realizações, os níveis de NOx e/ou níveis de SOx, especificamente o dióxido de enxofre, são medidos após a dessulfatação do componente de SCR (46) para determinar a quantidade de dessorção de enxofre do componente de SCR (46) e comunicar esses resultados para a unidade do controlador (80). Se esses resultados estiverem acima de um valor predeterminado de NOx e/ou SOx, a dessulfatação foi efetiva. Se esses resultados estiverem abaixo de um valor predeterminado de NOx e/ou SOx, a dessulfatação deve ser repetida. Em algumas realizações, o sistema de tratamento de emissões (32) compreende, pelo menos, um sensor. Em outra realização, a unidade do controlador (80) pode avaliar os resultados obtidos de, pelo menos, um sensor isoladamente ou em combinação com os resultados adicionais obtidos de outros catalisadores ou componentes do sistema de tratamento de emissão (32) para decidir se a dessulfatação do componente de SCR (46) era eficaz e se a dessulfatação precisa ser repetida.

[00138] O sistema (32) inclui ainda uma unidade de controlador (80), que está em comunicação constante com os componentes restantes do sistema de tratamento de emissão (32), tais como o motor (34), DOC (38), CSF (42), SCR (46), injetor (50), injetor (68), sensor de SOx (72), e sensor de NOx (70). Deve ser considerado que a unidade de controlador (80) é capaz de receber os dados e informações de todos estes componentes. Além disso, a unidade de controlador (80) é capaz de avaliar os dados recebidos de qualquer um destes componentes do sistema de tratamento de emissão (32) individualmente ou em combinação para decidir se é necessário um tratamento de dessulfatação. Por exemplo, a unidade do controlador (80) também é capaz de comparação dos dados recebidos de qualquer um desses componentes com um valor limiar predeterminado.

[00139] As descrições mais específicas de determinadas

realizações das operações realizadas por meio da unidade do controlador (80) estão incluídas na Figura 5. As operações ilustradas são entendidas como sendo apenas exemplificativas, e as operações podem ser adicionadas ou removidas, a menos que explicitamente indicado em contrário na presente invenção.

[00140] Conforme afirmado anteriormente, determinadas operações descritas no presente incluem as operações para determinar um ou mais parâmetros. Estes valores podem ser obtidos por meio de qualquer método conhecido no estado da técnica.

[00141] Em algumas realizações, a unidade do controlador (80) está estruturada para funcionalmente executar as operações para detectar e/ou remover uma quantidade de enxofre do componente de SCR (46). Na realização ilustrada, a unidade do controlador (80) é capaz de receber e calcular a informação obtida de diversos componentes do sistema de emissão (32), tal como a quantidade de SOx detectada pelo sensor de SOx (72), a quantidade de NOx detectada pelo sensor de NOx (70), a quantidade de milhas percorridas (intervalo de milhas (86)), a quantidade de tempo do motor (intervalo de tempo (84)), a quantidade de combustível consumida (consumo de combustível (98)) e a quantidade de óleo consumida (100). Os dados e informações obtidos desses componentes podem ser medidos, calculados e modelados em relação aos valores limiares predeterminados.

[00142] Em determinadas realizações, a quantidade de SOx detectada na corrente de escape pode ser correlacionada com a quantidade de enxofre adsorvido no componente de SCR (46) com base em valores predeterminados. Além disso, a quantidade de SOx detectada na corrente de gás de escape também pode ser correlacionada com a atividade catalítica do componente de SCR (46) com base em valores predeterminados. De maneira similar, em determinadas realizações, a quantidade de NOx detectada na

corrente de escape pode ser correlacionada com a quantidade de enxofre adsorvida no componente de SCR (46) e/ou a atividade catalítica do componente de SCR (46) pode ser determinada com base em valores predeterminados respectivamente. A quantidade de SOx e/ou NOx no gás de escape pode ser medida continuamente ou somente pode ser medida em intervalos de tempo pré-selecionados para avaliar a necessidade de tratamento de dessulfatação (isto é, a quantidade de SOx e/ou NOx detectada excede o(s) valor(es) limiar(es) predeterminado(s)). Em algumas realizações, a medição do nível de SOx e/ou NOx pode ser realizada ao mesmo tempo ou pode ser realizada em diferentes momentos e/ou intervalos de tempo. De maneira similar, em algumas realizações, a quantidade de nível de SOx e/ou NOx no gás de escape pode ser medida em intervalos de milhagem pré-selecionados para avaliar a necessidade de tratamento de dessulfatação. Em algumas realizações, a medição do nível de SOx e/ou NOx pode ser realizada na mesma milhagem ou pode ser realizada em diferentes milhagens e/ou intervalos de milhagem.

[00143]A quantidade de tempo de funcionamento do motor pode incluir, por exemplo, a quantidade total de tempo de operação do motor, um tempo de operação acima de um determinado limite de carga, pontos de tempo pré-selecionados para o monitoramento periódico do nível de SOx e/ou NOx e período de tempo transcorrido desde o último tratamento de dessulfatação.

[00144]A quantidade de milhas percorrida pode incluir, por exemplo, a quantidade total de milhas percorridas, a quantidade pré-selecionada a partir de milhas percorridas para periodicamente monitorar o nível de SOx e/ou NOx e o número de milhas passadas desde o último tratamento de dessulfatação.

[00145]Além da quantidade de tempo de execução e milhas percorridas, a determinação da necessidade de dessulfatação também pode

utilizar a quantidade medida ou modelada de combustível e a quantidade medida ou modelada de óleo consumida para calcular uma quantidade total de exposição ao enxofre que pode ser utilizada para desencadear um evento de dessulfatação.

[00146]A quantidade de combustível consumida pode incluir, por exemplo, a quantidade total de combustível consumida, a quantidade pré-selecionada a partir de combustível consumida para periodicamente monitorar o nível de SO_x e/ou NO_x e a quantidade de combustível consumida desde o último tratamento de dessulfatação.

[00147]A quantidade de óleo consumido pode incluir, por exemplo, a quantidade total de óleo consumida, a quantidade pré-selecionada a partir de óleo consumida para periodicamente monitorar o nível de SO_x e/ou NO_x e a quantidade de óleo consumida desde o último tratamento de dessulfatação.

[00148]Se for necessário um tratamento de dessulfatação, por conseguinte, a unidade do controlador (80) possui acesso a um comando de quantidade de redutor (90) para fornecer uma quantidade de redutor ao conduíte de escape, um primeiro comando de tempo de tratamento (96) para fornecer um primeiro período de tempo para o tratamento de dessulfatação e um segundo comando de temperatura de tratamento (92) para fornecer uma segunda temperatura ou intervalo de temperatura para o tratamento de dessulfatação.

[00149]Por exemplo, um redutor pode ser fornecido ao conduíte de escape em uma posição a montante do catalisador de SCR (46), que responde ao comando da quantidade de redutor fornecida no presente. Os meios para fornecer o redutor incluem, pelo menos, um injetor redutor, tal como o injetor redutor (68) no sistema de emissão (32). A quantidade de redutor pode variar e é dependente da quantidade de enxofre adsorvido no catalisador de SCR (46) em adição à composição do próprio catalisador e do primeiro intervalo de

temperatura ou temperatura aplicado durante um determinado primeiro período de tempo de tratamento.

[00150] Em outro exemplo, um aumento na temperatura do conduíte de escape pode ser fornecido em resposta ao comando de temperatura de tratamento fornecido no presente. Os meios exemplificativos e não limitantes para elevar a temperatura do gás de escape que responde ao segundo comando da temperatura de escape são conhecidos no estado da técnica. Por exemplo, a utilização de uma fonte de aquecimento direta, tal como um queimador ou dispositivo de aquecimento elétrico, pode ser utilizado. A temperatura do gás de escape pode ser aumentada para uma única temperatura, múltiplas temperaturas, ou pode ser aumentada ao longo de um intervalo de temperaturas. Por exemplo, em algumas realizações, a temperatura do gás de escape pode ser aumentada para uma primeira temperatura seguida de um aumento de temperatura para uma segunda temperatura, em que a primeira e segunda temperatura são aplicadas individualmente ao conduíte de escape durante um período de tempo específico (isto é, o tempo de tratamento na primeira temperatura pode ser o mesmo ou diferente do tempo de tratamento na segunda temperatura). Em outro exemplo, a temperatura do gás de escape pode ser aumentada ao longo de um intervalo de temperatura durante um período de tempo de tratamento específico. A(s) temperatura(s) e/ou intervalo de temperatura pode(m) variar e depende(m) da quantidade de enxofre adsorvido no catalisador de SCR (46), de maneira adicional à composição do próprio catalisador e do redutor utilizado durante o primeiro período de tempo de tratamento.

[00151] Em outro exemplo, a duração do tempo de tratamento pode ser fornecida em resposta ao comando do tempo de tratamento fornecido no presente. A quantidade total de tempo de tratamento pode compreender o tempo de tratamento ao longo de um intervalo de temperaturas ou pode

compreender intervalos de tempo de tratamento individuais mais menores em múltiplas temperaturas, conforme descrito acima. A duração do tempo total de tratamento do catalisador de SCR (46) depende do redutor utilizado, da composição do catalisador e da(s) temperatura(s) de tratamento ou intervalos de temperatura.

[00152] Conforme é evidente a partir das Figuras e texto apresentados acima, uma variedade de realizações é contemplada e diversos aspectos do sistema e métodos estão descritos no presente.

[00153] Por exemplo, um aspecto envolve um método incluindo a dessulfatação de uma composição do catalisador de SCR que possui uma quantidade de enxofre na mesma. A composição do catalisador de SCR pode ser um catalisador de peneira molecular promovido por metal. A dessulfatação inclui o fornecimento de uma corrente de fluido em uma posição a montante da composição do catalisador de SCR, e a corrente de fluido inclui uma quantidade de redutor e uma primeira temperatura de tratamento. A temperatura de escape, em seguida, é aumentada para uma segunda temperatura de tratamento que é suficientemente elevada para dessorver o enxofre da superfície da composição do catalisador de peneira molecular promovido por metal e aumentar a atividade de conversão de NOx do catalisador de peneira molecular promovido por metal. Em algumas realizações, a temperatura de tratamento é inferior a cerca de 350 °C durante, pelo menos, uma parte do tempo de tratamento. A quantidade de redutor gasoso durante a etapa de tratamento está presente em uma proporção molar de redutor gasoso para o NOx de, pelo menos, cerca de 1,05:1. Por exemplo, um método de dessulfatação pode compreender um primeiro período de tempo de tratamento durante o qual o catalisador de peneira molecular promovido por metal é exposto a uma corrente gasosa que compreende um redutor a uma temperatura não superior a cerca de 350 °C seguido por um segundo período de tempo de

tratamento em que a temperatura de tratamento é aumentada até uma temperatura máxima no intervalo a partir de cerca de 400 °C a cerca de 600 °C. Em algumas realizações, o primeiro período de tempo de tratamento é de cerca de 10% a cerca de 20% do tempo total de tratamento. Em outras realizações, o primeiro período de tempo de tratamento é de cerca de 15 a cerca de 45 segundos e o segundo período de tempo de tratamento é de cerca de 1 a cerca de 3 minutos. Em algumas realizações, o tempo total de tratamento é de, pelo menos, 20 minutos. Em outras realizações, o método de dessulfatação pode compreender um intervalo de temperaturas de cerca de 200 °C a cerca de 450 °C durante a etapa de tratamento.

[00154] Outro aspecto envolve os intervalos periódicos para a etapa de dessulfatação, que pode ser determinada por, pelo menos, um dos seguintes: (a) a pré-seleção de intervalos de milhagem para dessulfatação; (b) a medição do nível de NOx a jusante do catalisador de peneira molecular promovido por metal e comparação do nível de NOx com um valor limiar predeterminado, em que, se excedido, desencadeia a etapa de dessulfatação; e (c) a medição do nível de SOx a montante ou a jusante do catalisador de peneira molecular promovido por metal e comparação do nível de SOx com um valor limiar predeterminado, em que, se excedido, desencadeia a etapa de dessulfatação. O tratamento de dessulfatação remove, pelo menos, 50% em peso do enxofre adsorvido no catalisador de peneira molecular promovido por metal.

[00155] Embora a presente invenção foi ilustrada e descrita em detalhes nas Figuras e na Descrição da Invenção, a mesma deve ser considerada como ilustrativa e não restritiva em carácter, sendo entendido que apenas determinadas realizações exemplificativas foram mostradas e descritas. Os técnicos no assunto irão apreciar que são possíveis muitas modificações nas realizações de Exemplo sem se afastarem materialmente da

presente invenção. Por conseguinte, todas essas modificações se destinam a ser incluídas no âmbito da presente invenção, conforme definido nas Reivindicações a seguir.

EXEMPLOS

[00156]Os aspectos da presente invenção são mais completamente ilustrados pelos Exemplos a seguir, que são apresentados para ilustrar determinados aspectos da presente invenção e não devem ser interpretados como limitantes dos mesmos.

[00157]Os Exemplos a seguir são direcionados por meio de métodos de dessulfatação para as composições do catalisador de zeólito CHA de troca de íons de cobre destinadas à utilização em aplicações de redução de NOx a diesel - os Exemplos fornecem os métodos de dessulfatação para restaurar a conversão de NOX.

[00158]As amostras do material zeólito foram preparadas de acordo com o procedimento padrão, tal como aqueles descritos na patente US 9.138.732, que está incorporado como referência em sua totalidade.

EXEMPLO 1

- Avaliação da composição do catalisador de zeólito CHA de troca de íons de cobre como um catalisador de SCR para diminuir o diesel de NOx.

[00159]Duas amostras de um material de zeólito CHA promovido por cobre foram expostas às condições de teste de SCR para estabelecer uma referência para o desempenho de SCR. Dois favos de mel de cordierita fluem por meio de monólitos com dimensões de 2,54 cm (1") de diâmetro x 7,62 cm (3") de comprimento, 400 cpsi e 4 mil. revestidos com um revestimento de lavagem de zeólito CHA promovido por cobre foram degenerados por meio do tratamento térmico a 650 °C durante 4 horas.

[00160]A eficiência da redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio (SCR) dos monólitos dos catalisadores degenerados foi medida

adicionando uma mistura gasosa de alimentação de 300 ppm de NO, 300 ppm de NH₃, 10% em volume de O₂, 5% em volume de H₂O, equilíbrio de N₂ a um reator em estado estacionário contendo o monólito revestido. Os gases, O₂ (do ar), N₂ e H₂O, foram pré-aquecidos em um forno de pré-aquecedor antes de entrar no reator. A temperatura de entrada foi de 220 °C. Os gases reativos de NO e NH₃ foram introduzidos entre o forno pré-aquecedor e o reator. A reação foi conduzida a uma velocidade espacial de 60.000 h⁻¹ em um intervalo de temperatura de 200 °C a 600 °C. A concentração de NH₃ e NO presente na corrente de escape de SCR foi medida durante 20 minutos. A eficiência medida de deNO_x foi de 93,8% e 93,1% para as duas amostras a 220 °C como estado estacionário.

EXEMPLO 2

- Sulfação da composição do catalisador de zeólito CHA de troca de íons de cobre.

[00161] Cinco amostras de um catalisador de DOC fluem por meio do núcleo e cinco amostras de um fluxo de catalisador de SCR por meio do núcleo foram preparadas. Os núcleos de catalisador de DOC eram núcleos de 2,54 cm (1") por 2,54 cm (1") removidos de um fluxo de cordierita por meio de monólito (300 cpsi e 5 mil de espessura de parede) revestidos com uma composição do catalisador de DOC incluindo apenas Pt (cerca de 20 g/cft). Os núcleos de catalisador de SCR eram núcleos de 2,54 cm (1") por 7,62 cm (3") removidos de um fluxo de cordierita por meio de monólito (400 cpsi e 4 mil de espessura de parede) revestidos com um zeólito CHA promovido por cobre. Os núcleos de SCR foram degenerados por meio do tratamento térmico a 650 °C durante 4 horas. Os núcleos de DOC foram degenerados por meio do tratamento térmico a 500 °C durante 4 horas. Os núcleos de DOC e SCR foram pareados e testados em série com o DOC a montante para aumentar a temperatura da SCR e gerar o SO₃. Os pares de núcleos de DOC-SCR foram

expostos a condições de sulfatação conforme a seguir. A sulfatação da amostra foi medida adicionando uma mistura de gás de alimentação de 15 ppm de SO₂, 10% em volume de O₂, 5% em volume de H₂O, equilíbrio de N₂ a um reator de estado estacionário contendo os núcleos de DOC/SCR pareados acima.

[00162] Para o procedimento de sulfatação, o componente de SCR e os núcleos DOC foram envolvidos com uma manta de isolamento cerâmico e colocados dentro de um tubo do reator Inconel aquecido por meio de um forno elétrico. Os gases, O₂ (do ar), N₂ e H₂O foram pré-aquecidos em um forno pré-aquecedor antes de entrar no reator. A temperatura de entrada de DOC foi de 300° C. O gás reativo SO₂ foi introduzido antes do DOC. O processo de sulfatação durou cerca de 10 horas, para alcançar 0,6 g/L de SO₂ no catalisador de SCR. A reação foi conduzida a uma velocidade espacial de 60.000 h⁻¹. A concentração de SO₂ presente no escape a jusante da saída do SCR foi medida durante 20 minutos. Este processo foi repetido para todos os cinco pares de núcleos de DOC/SCR.

EXEMPLO 3

- Avaliação da atividade de conversão de NO_x de uma composição do catalisador de zeólito CHA de troca de íons de cobre e envenenada por enxofre.

[00163] Uma única amostra de núcleo de SCR do Exemplo 2 foi exposta às condições para testar o desempenho de SCR conforme apresentado no Exemplo 1. A eficiência de deNO_x medida para a amostra sulfatada foi de 22,1%.

EXEMPLO 4

- Método de dessulfatação para restaurar a eficiência de conversão de NO_x de catalisador de zeólito CHA de troca de íons de cobre envenenado com o enxofre.

[00164] Uma única amostra do núcleo de SCR do Exemplo 2 foi

exposta às condições de dessulfatação conforme a seguir. As condições de dessulfatação envolveram a exposição do núcleo a uma mistura de gás de alimentação de 300 ppm de NO, 1.200 ppm de NH₃ (isto é, um NSR de 4), 10% em volume de O₂, 5% em volume de H₂O, equilíbrio de N₂ em um reator de estado estacionário.

[00165] Para o procedimento de dessulfatação, o núcleo de SCR foi envolvido com uma manta de isolamento cerâmico e colocado dentro de um tubo de reator Inconel aquecido por um forno elétrico. Os gases, O₂ (do ar), N₂ e H₂O, foram pré-aquecidos em um forno de pré-aquecedor antes de entrar no reator. Os gases reativos NO e NH₃ foram introduzidos entre o forno pré-aquecedor e o reator. Após 20 minutos de exposição a uma temperatura de entrada de 250 °C, a temperatura de entrada foi rapidamente aumentada para 425 °C durante 20 minutos. A reação foi conduzida a uma velocidade espacial de 60.000 h⁻¹ de concentração de NO, NH₃, SO₂ e SO₃ presentes nos gases de escape a jusante da saída do SCR.

EXEMPLO 5

- Método de dessulfatação para restaurar a eficiência de conversão de NO_x de catalisador de zeólito CHA de troca de íons de cobre envenenado com o enxofre.

[00166] Uma única amostra de núcleo de SCR do Exemplo 2 foi exposta às condições de dessulfatação conforme estabelecido no Exemplo 4, exceto que a temperatura de entrada inicial durante os primeiros vinte minutos foi de 300 °C em vez de 250 °C.

EXEMPLO 6

- Método de dessulfatação para restaurar a eficiência de conversão de NO_x de catalisador de zeólito CHA de troca de íons de cobre envenenado com o enxofre.

[00167] Uma única amostra de núcleo de SCR do Exemplo 2 foi

exposta às condições de dessulfatação conforme estabelecido no Exemplo 4, exceto que a temperatura de entrada foi aumentada até 450 °C a mais rapidamente possível e mantida durante vinte minutos.

EXEMPLO 7

- Avaliação da composição do catalisador de zeólito CHA de troca de íons de cobre dessulfatado como um catalisador de SCR para diminuir o NOx de diesel.

[00168]As amostras de teste dessulfatadas dos Exemplos de 4 a 6 foram escaneadas quanto à eficiência de conversão de NOx utilizando o processo do Exemplo 1. A eficiência de deNOx medida do núcleo de SCR do Exemplo 4 (temperatura inicial de dessulfatação de 250 °C) foi de 79,5%. A eficiência de deNOx medida do núcleo de SCR do Exemplo 5 (temperatura inicial de dessulfatação de 300 °C) foi de 72,7%. A eficiência de deNOx medida do núcleo de SCR do Exemplo 6 (temperatura de dessulfatação de 450 °C) foi de 56,6%. Este teste indica que a exposição a níveis elevados de um redutor a jusante, como a amônia, pode aumentar a dessulfatação de um catalisador de SCR sulfatado. Além disso, o tratamento de sobredosagem com a amônia de baixa temperatura pode aprimorar melhor o desempenho da dessulfatação.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA A DESSULFATAÇÃO DE UM CATALISADOR DE REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA (SCR) (46), que possui o enxofre, caracterizado por compreender o tratamento do catalisador de SCR (46) para dessorver o enxofre da superfície do catalisador de SCR (46) e aumentar a atividade de conversão de NO_x do catalisador de SCR (46), a etapa de tratamento compreendendo tratar o catalisador de SCR (46) com uma corrente gasosa que compreende um redutor por um primeiro período de tempo de tratamento e a uma primeira temperatura de tratamento, em que a primeira temperatura de tratamento é de 350 °C ou inferior, seguido por um segundo período de tempo de tratamento e uma segunda temperatura de tratamento superior à primeira temperatura de tratamento, em que a proporção molar de redutor para o NO_x durante a etapa de tratamento é de 1,05:1 ou superior.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela primeira temperatura de tratamento ser de 300 °C ou inferior.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela primeira temperatura de tratamento ser de 250 °C ou inferior.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela segunda temperatura de tratamento estar no intervalo a partir de 400 °C a 600 °C.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela segunda temperatura de tratamento estar no intervalo a partir de 400 °C a 450 °C.

6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela primeira temperatura de tratamento e pela segunda temperatura de tratamento estarem no intervalo a partir de 200 °C a 600 °C.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela primeira temperatura de tratamento e pela segunda temperatura de

tratamento estarem no intervalo a partir de 250 °C a 425 °C.

8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo primeiro período de tempo de tratamento ser de 10% a 50% do total do primeiro e segundo período de tempo de tratamento.

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo primeiro período de tempo de tratamento ser de 10% a 20% do total do primeiro e segundo período de tempo de tratamento.

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo primeiro período de tempo de tratamento ser de 15 a 45 segundos e o segundo período de tempo de tratamento ser de 1 a 3 minutos.

11. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela proporção molar de redutor para o NO_x durante a etapa de tratamento ser de 2:1 ou superior.

12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ainda compreender a injeção de um redutor gasoso em um gás de escape de um motor (34); a exposição do catalisador de SCR (46) ao gás de escape, em que o gás de escape compreende uma ou mais espécies gasosas contendo o enxofre; e em intervalos periódicos, a dessulfatação do catalisador de SCR (46) por meio de dita etapa de tratamento.

13. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelos intervalos periódicos para o tratamento de dessulfatação serem determinados por, pelo menos, um de: (a) pré-seleção de intervalos de milhagem para dessulfatação; (b) medição do nível de NO_x a jusante do catalisador de SCR (46) e comparação do nível de NO_x para um valor limiar predeterminado, em que, se excedido, desencadeia a etapa de dessulfatação; e (c) medição do nível de SO_x a jusante do catalisador de SCR (46) e comparação do nível de SO_x para um valor limiar predeterminado, em que, se excedido, desencadeia a etapa de dessulfatação.

14. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo catalisador de SCR (46) compreender uma peneira molecular com 8 anéis de poro pequeno com um tipo de estrutura com 6 anéis duplos selecionado a partir de AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, LTN, MSO, SAS, SAT, SAV, SFW e TSC.

15. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo catalisador de SCR (46) compreender um zeólito de aluminossilicato com uma estrutura cristalina CHA.

16. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo catalisador de SCR (46) compreender uma peneira molecular contendo um metal promotor em uma quantidade a partir de 0,01% a 15,0% em peso, com base no peso total da peneira molecular, calculado como óxido de metal.

17. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo metal promotor ser o ferro ou cobre.

18. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo redutor compreender amônia ou um precursor de amônia.

19. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo enxofre dessorvido da superfície do catalisador de SCR (46) ser liberado como SO₂ gasoso.

20. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pela eficiência de NO_x do catalisador de SCR (46) após a etapa de tratamento ser de, pelo menos, 70% quando exposta a uma mistura de gás de alimentação de 300 ppm de NO, 300 ppm de NH₃, 10% em volume de O₂, 5% em volume de H₂O, equilíbrio de N₂ a uma temperatura de entrada de 220 °C com uma velocidade espacial de 60.000 por hora.

21. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações

1 a 13, caracterizado pela etapa de tratamento remover, pelo menos, 50% em peso do enxofre adsorvido no catalisador de SCR (46).

22. SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÕES (32), para o tratamento de uma corrente de gás de escape, o sistema de tratamento de emissões (32) caracterizado por compreender:

(a) um motor (34) que produz uma corrente de gás de escape;

(b) um catalisador de SCR (46) posicionado a jusante do motor (34) em comunicação fluida com a corrente de gás de escape e adaptado para a redução de NO_x dentro da corrente de escape para a formação de uma corrente de gás de escape tratada;

(c) um injetor (50, 68) a montante do catalisador de SCR (46) e adaptado para a adição de um redutor à corrente de gás de escape para promover a redução de NO_x em N₂ e água à medida que a corrente de gás de escape é exposta ao catalisador de SCR (46); e

(d) um controlador (80) operacionalmente conectado ao motor (34) e ao injetor (50, 68) e configurado para aplicar um processo de tratamento de dessulfatação ao catalisador de SCR (46) em intervalos periódicos, o processo de tratamento de dessulfatação que compreende o tratamento do catalisador de SCR (46) com uma corrente gasosa que compreende um redutor por um primeiro período de tempo de tratamento e a uma primeira temperatura de tratamento, em que a primeira temperatura de tratamento é de 350 °C ou inferior, seguido por um segundo período de tempo de tratamento e uma segunda temperatura de tratamento superior à primeira temperatura de tratamento, em que a proporção molar de redutor para o NO_x durante a etapa de tratamento é 1,05:1 ou superior.

23. SISTEMA (32), de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo catalisador de SCR (46) compreender uma peneira molecular contendo um metal promotor em uma quantidade a partir de 0,01% a 15,0% em

peso, com base no peso total da peneira molecular, calculado como óxido de metal.

24. SISTEMA (32), de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por ainda compreender um ou ambos de (1) um sensor de NO_x (70) localizado a jusante do catalisador de SCR (46) adaptado para medir os gases de NO_x na corrente de gás de escape e em que o sensor de NO_x (70) se comunica com o controlador (80); e (2) um sensor de SO_x (72) localizado a jusante do catalisador de SCR (46) adaptado para medir os gases de SO_x na corrente de gás de escape e em que o sensor de SO_x (72) se comunica com o controlador (80).

25. SISTEMA (32), de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo motor (34) ser um motor a diesel.

26. SISTEMA (32), de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por ainda compreender um catalisador de oxidação por diesel (38) ou um filtro de fuligem catalisado (42) à montante do catalisador de SCR (46).

27. SISTEMA (32), de acordo com qualquer uma das reivindicações 22 a 26, caracterizado pelo redutor compreender amônia ou um precursor de amônia.

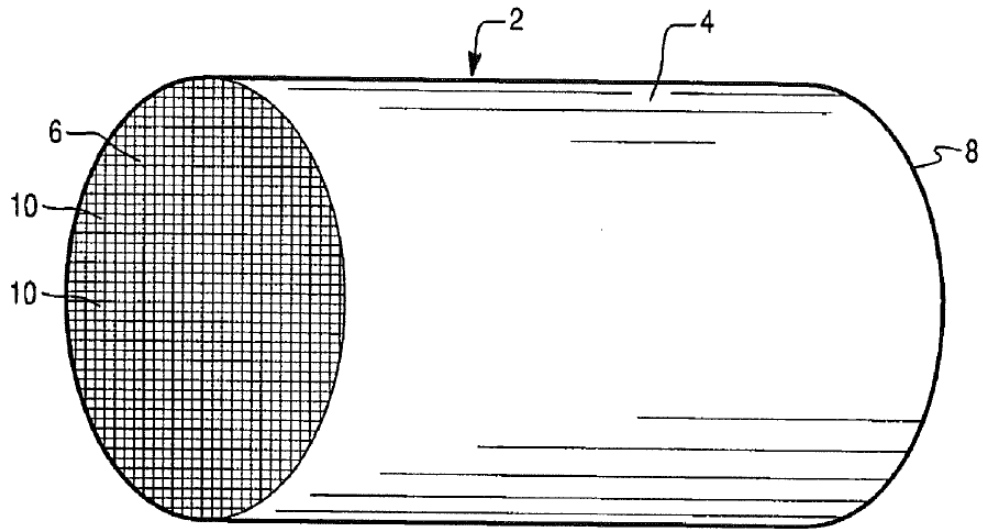


FIG. 1

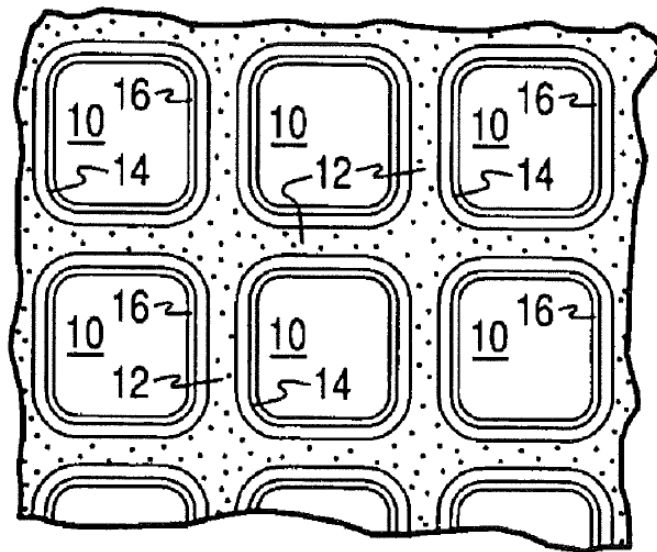


FIG. 2

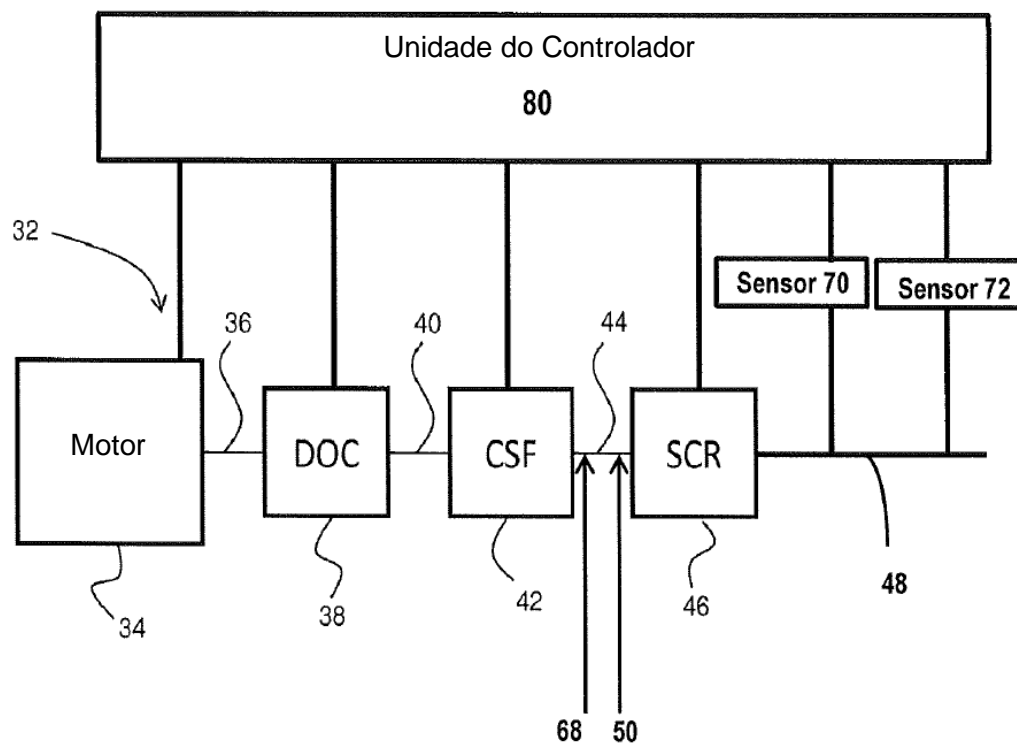


FIG. 4

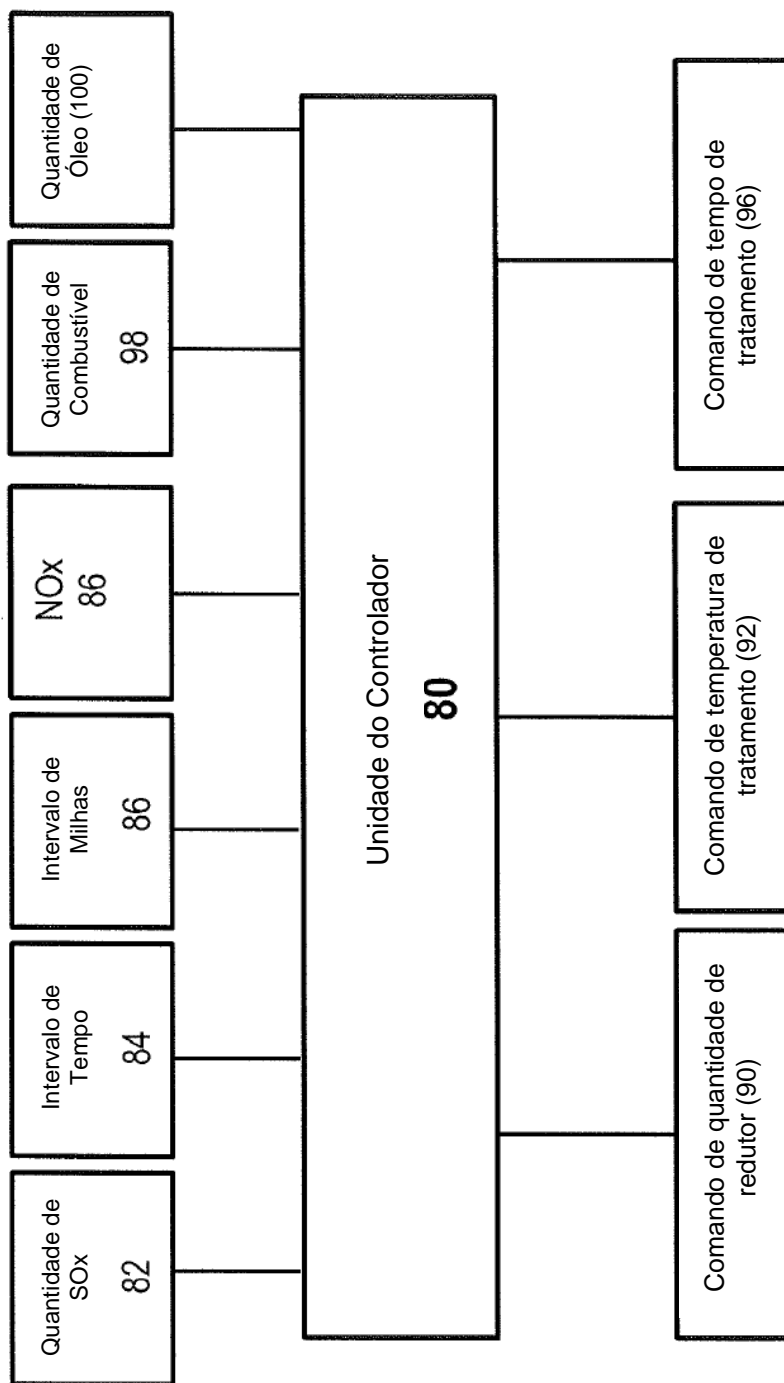


FIG. 5