



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

(11) PI 1004869-3 B1

(22) Data do Depósito: 26/11/2010

(45) Data de Concessão: 17/04/2018



(54) Título: REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NO GÁS DE EXAUSTÃO DE MOTORES A DIESEL

(51) Int.Cl.: B01J 29/85; B01J 29/70; B01J 23/10; B01J 29/068; B01J 35/00; B01D 53/94

(30) Prioridade Unionista: 11/12/2009 EP 09015346.1

(73) Titular(es): UMICORE AG & CO. KG

(72) Inventor(es): MICHAEL SEYLER; NICOLA SÖGER; KATJA ADELMANN; ANKE SCHULER; THOMAS R. PAUL; GERALD JESKE

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NO GÁS DE EXAUSTÃO DE MOTORES A DIESEL"**.

A presente invenção refere-se a um catalisador e a um processo
5 para a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio em gases de exaustão de motores a diesel com amônia ou com um composto que pode ser decomposto em amônia.

Além dos gases poluentes que resultam da combustão incompleta do combustível, estes sendo monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC), o gás de exaustão de motores a diesel compreende material
10 particulado (PM) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Além disto, o gás de exaustão de motores a diesel contém até 15% em volume de oxigênio. Sabemos que os gases poluentes oxidáveis, CO e HC, podem ser convertidos em dióxido de carbono (CO₂) inofensivo por passagem dos mesmos sobre um catalisador de oxidação adequado, e os particulados podem ser removidos por passagem do gás de exaustão através de um filtro de particulados adequado. Tecnologias para a remoção de óxidos de nitrogênio de gases de exaustão na presença de oxigênio também são bastante conhecidas na técnica anterior. Um destes processos redutores de NO_x é o processo de SCR (SCR =
15 redução catalítica seletiva), isto é, a redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio com o agente redutor amônia sobre um catalisador adequado para tanto, o catalisador de SCR. É possível adicionar a amônia como tal à corrente de gases de exaustão, ou na forma de um composto precursor que pode ser decomposto em amônia em condições ambientes, entendendo-se
20 por "condições ambientes" o ambiente dos compostos que podem ser decompostos em amônia na corrente de gases de exaustão a montante do catalisador de SCR. Para realizar o processo de SCR, são necessários uma fonte para fornecimento do agente redutor, um aparelho de injeção para injeção regulada do agente redutor conforme necessário no gás de exaustão
25 e um catalisador de SCR disposto no trajeto do fluxo do gás de exaustão. O conjunto de fonte de agente redutor, catalisador de SCR e aparelho de injeção localizado no lado de influxo para o catalisador de SCR também é co-

nhecido como sistema de SCR.

Para limpeza dos gases de exaustão de diesel em veículos motores, o sistema de SCR geralmente é usado em combinação com outras unidades de limpeza de gases de exaustão, tais como catalisadores de oxidações e filtros de particulados de diesel. Isto dá origem a muitas opções diferentes de configuração de sistemas de gases de exaustão. De acordo com a posição de instalação do sistema de SCR, e mais particularmente de acordo com a disposição do catalisador de SCR no trajeto de fluxo do gás de exaustão, diferentes exigências são feitas em relação ao desempenho e à estabilidade de envelhecimento do mesmo. Consequentemente, a técnica anterior já descreveu uma diversidade de catalisadores de SCR que são adequados para redução do teor de óxido de nitrogênio no gás de exaustão de motores a diesel e que geralmente são otimizados de acordo com as demandas específicas da configuração particular do sistema de gás de exaustão.

Por exemplo, o documento EP 1 203 611 descreve um catalisador de SCR que é usado de preferência em combinação com um catalisador de oxidação ascendente. O catalisador de SCR compreende um componente de armazenamento de NO_x assim como um componente ativo para SCR. O componente de SCR usado pode ser um sistema de ácido sólido à base de TiO_2/VO_x que também compreende opcionalmente WO_3 , MoO_3 , SiO_2 , sulfato ou zeólito. Uma outra opção para o componente de SCR é um zeólito da forma H^+ ácida ou zeólito trocado com íon metálico. O componente de armazenamento de NO_x usado é de preferência um composto dos elementos selecionados do grupo que consiste em metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e cério. Além disto, o catalisador pode opcionalmente compreender metais do grupo da platina (Pt, Pd, Rh, Ir) como componentes cataliticamente ativos, que são aplicados ao componente de armazenamento de óxido de nitrogênio e/ou a um material de suporte selecionado de óxido de alumínio, óxido de cério, óxido de zircônio, óxido de titânio ou óxidos mistos dos mesmos.

O documento EP 0 234 441 descreve um catalisador para a re-

dução catalítica seletiva de NO_x para nitrogênio na presença de amônia, que consiste em um nível de 5 a 50% em peso de óxido de zircônio como material de partida com uma área superficial específica de pelo menos $10 \text{ m}^2/\text{g}$, até um nível de 50 a 90% de um ou mais zeólitos na forma de hidrogênio ou amônio, e um nível de 0 a 30% de aglutinante. Os zeólitos usados são de preferência clinoptilolita, opcionalmente em uma mistura com chabazita. Além disto, o catalisador pode compreender óxido de vanádio e/ou óxido de cobre como promotores.

O documento US 4.874.590 descreve um processo para a redução catalítica do nível de óxidos de nitrogênio, e também óxidos de enxofre, provenientes de correntes gasosas passando a corrente gasosa junto com amônia por uma peneira molecular não zeolítica e microporosa. Esta peneira molecular é de preferência selecionada do grupo que consiste em SAPOs, ELAPSOs, AlPO_4S , MeAlPOs , FeAPOs , TAPOs , ELAPOs e MeAF-SOs . Íons metálicos selecionados de Cu, Co, V, Cr, W, Ni, Pd, Pt, Mn, Mo, Rh, Mg, Al e Fe podem ser inseridas por troca na peneira molecular, preferência particular sendo dada ao uso de Cu como o íon de troca. A composição da peneira molecular não zeolítica está opcionalmente presente suportada em uma matriz de óxido inorgânico, para a qual é comum usar óxidos inorgânicos amorfos e cataliticamente ativos tais como sílica/alumina, alumina, SiO_2 , Al_2O_3 , óxidos mistos de SiO_2 com Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , óxido de tório, óxido de berílio, óxidos mistos de Si-Al-Th, óxidos mistos de Si-Al-Zr, óxidos mistos de Al-B, titanatos de alumínio, e similares.

O documento WO 2005/088091 descreve um processo para reduzir óxidos de nitrogênio em gases de exaustão de diesel usando combustível (hidrocarbonetos) no lugar de amônio ou um composto que pode ser decomposto em amônia como o agente redutor. Neste processo, um catalisador que compreende um material absorvente de NO_x e um material redutor de NO_x é usado. Ambos os materiais são selecionados do grupo que compreende minerais do tipo argila naturais, sintéticos, de troca iônica, de não troca iônica, modificados, não modificados, suportados, não suportados, sepiolitas, atapulgitas, zeólitos naturais, sintéticos, de troca iônica, de não

troca iônica, modificados, não modificados, montmorilonitas carregadas com Cu, Ba, K, Sr, e Ag, suportadas por Al, Si e Ti, hectoritas dopadas com Fe, In, Mn, La, Ce ou Cu, e misturas das mesmas, clinoptiloliteas carregadas com Cu, Fe, Ag, Ce, e misturas das mesmas. Nas modalidades preferidas, misturas de zeólitos com minerais do tipo argila e cobre são usadas como os componentes cataliticamente ativos.

O documento US 7.220.692 também descreve um catalisador que é adequado para a redução de óxidos de nitrogênio em gases de exaustão de combustão pobre usando hidrocarbonetos como o agente redutor. Este catalisador é bifuncional e combina peneiras moleculares trocadas com metal e ativas com uma fase de óxido metálico estabilizante que é obtida de um composto precursor de solução como um revestimento sobre as partículas da peneira molecular, e proporciona uma estabilidade hidrotérmica melhorada com retenção simultânea da atividade de redução de NO_x à baixa temperatura. As peneiras moleculares trocadas com metal usadas são de preferência aquelas cujos tamanhos de poro são de pelo menos 4 Å (zeólito Y, zeólito β, mordenita, ferrierita, ZSM-5, ZSM-12), e que compreendem, como promotores, um ou mais dos metais de transição Cu, Co, Fe, Ag e Mo.

Constitui um objetivo da presente invenção fornecer um catalisador e um processo para a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio em gases de exaustão de motores a diesel com amônia ou com um composto que pode ser decomposto em amônia. O catalisador usado no processo deve ser notável especialmente em termos de uma atividade de conversão melhorada na redução de NO_x com amônia a temperaturas acima de 350°C e simultaneamente com excelente seletividade para nitrogênio. Ao mesmo tempo, nenhuma perda de atividade, qualquer que seja ela, em comparação com catalisadores convencionais deve ser observada na faixa de temperaturas entre 250 e 350°C e especialmente na faixa de baixas temperaturas entre 150 e 250°C.

Este objetivo é atingido por um catalisador para redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio em gases de exaustão de motores a diesel com amônia ou com um composto que pode ser decomposto em amô-

nia, consistindo em um corpo de suporte e um revestimento cataliticamente ativo aplicado ao mesmo e compreendendo

- 5 • um zeólito ou um composto semelhante a zeólito contendo 1-10% em peso de cobre, com base no peso total do zeólito ou do composto semelhante a zeólito, o referido zeólito ou o referido composto semelhante a zeólito sendo selecionado do grupo que consiste em chabazita, SAPO-34, ALPO-34 e zeólito β ; e
- 10 • um óxido misto de cério e zircônio homogêneo e/ou um óxido de cério.

O catalisador da invenção é usado em um processo para redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio em gases de exaustão de motores a diesel, compreendendo as seguintes etapas processuais: (a.) adicionar amônia ou um composto que pode ser decomposto em amônia proveniente de uma fonte independente do motor ao gás de exaustão que compreende óxidos de nitrogênio e deve ser limpo; (b.) passar a mistura, obtida na etapa (a.), de gás de exaustão a ser limpo e amônia ou um composto que pode ser decomposto em amônia sobre o catalisador da invenção.

A princípio sabemos que zeólitos trocados com cobre ou compostos semelhante a zeólito trocados com cobre são adequados para redução de NO_x de gases de exaustão de diesel quando amônia ou um composto adequado que pode ser decomposto em amônia, por exemplo ureia, é usado como o agente redutor. Os catalisadores correspondentes conhecidos da técnica anterior são notáveis em termos de boas atividades de conversão de NO_x a temperaturas abaixo de 300°C, mas apresentam desvantagens a temperaturas mais altas e especialmente a temperaturas acima de 350°C. Dentro desta faixa de temperaturas, o poder oxidante do cobre frequentemente resulta em superoxidação da amônia para formar monóxido de dinitrogênio N₂O como uma emissão secundária que é indesejável porque é tóxica. A superoxidação do agente redutor amônia resulta não apenas na emissão de monóxido de dinitrogênio como também em uma degradação significativa da conversão de NO_x acima de 350°C. O exemplo comparativo

2 junto com a figura 2 mostram um perfil típico da conversão de NO_x de um catalisador zeólito trocado com cobre (CC2) usando amônia como o agente redutor. É nitidamente evidente que a conversão de NO_x sobre CC2 diminui com o aumento da temperatura acima de 350°C . Esta propriedade restringe a adequabilidade desses catalisadores para uso a temperaturas abaixo de 350°C .

Os inventores descobriram agora, surpreendentemente, que esta restrição de adequabilidade pode ser superada pelo menos em parte pela mistura controlada de zeólito trocado com cobre ou do composto semelhante a zeólito trocado com cobre com um óxido misto de cério e zircônio homogêneo e/ou óxido de cério não tratados. Este efeito é especialmente surpreendente porque óxidos mistos de cério e zircônio homogêneos e/ou óxidos de cério no estado não tratado normalmente não apresentam qualquer atividade redutora de NO_x . Ao contrário, a temperaturas acima de 350°C , superoxidação da amônia adicionada como agente redutor ao monóxido de dinitrogênio e, por conseguinte, a formação de N_2O adicional e a conversão desfavorável de NO_x são igualmente observadas em gases de exaustão de diesel pobres contendo óxido de nitrogênio sobre um óxido misto de cério e zircônio homogêneo não tratado. A figura 1 mostra, a título de exemplo, o comportamento de conversão observado nas condições da reação tradicional de SCR com amônia sobre um óxido misto de cério e zircônio não tratado composto de 86% em peso de CeO_2 , 10% em peso de ZrO_2 e 4% em peso de La_2O_3 (CC1 do exemplo comparativo 1).

Para uma mistura física do zeólito trocado com cobre ou de um composto semelhante a zeólito trocado com cobre, seria de se esperar que a conversão de NO_x piorasse a temperaturas acima de 350°C e a proporção do N_2O que resulta da superoxidação de amônia aumenta ainda mais. Devido a uma interação sinérgica surpreendente dos dois componentes, no entanto, o que ocorre é o seguinte: como evidente do exemplo 1 em conjunto com a figura 2, um catalisador (C1) da invenção que compreende uma mistura do zeólito trocado com cobre ou de um composto semelhante a zeólito com um óxido misto de cério e zircônio homogêneo não tratado compos-

to de 86% em peso de CeO_2 , 10% em peso de ZrO_2 e 4% em peso de La_2O_3 apresenta surpreendentemente uma nítida melhora na conversão de NO_x a temperaturas acima de 350°C . Ao mesmo tempo, as excelentes propriedades de conversão típicas do catalisador tipo zeólito de cobre dentro da
5 faixa de temperaturas entre 250 e 350°C e especialmente dentro da faixa de temperaturas baixas entre 150 e 250°C são mantidas. A formação de monóxido de dinitrogênio surpreendentemente não é aumentada, mas permanece no mesmo nível ou é ligeiramente melhorada, de modo que a seletividade para nitrogênio é consideravelmente melhor do que seria esperado pela inte-
10 ração aditiva dos componentes.

O revestimento presente nos catalisadores da invenção consiste de preferência em um nível de 70-100% em peso, com base na quantidade total do revestimento, de uma mistura física do zeólito ou do composto semelhante a zeólito com o óxido misto de cério e zircônio homogêneo e/ou
15 com o óxido de cério. Nesta mistura física, o zeólito ou o composto semelhante a zeólito e o óxido misto de cério e zircônio homogêneo e/ou o óxido de cério estão presentes de preferência em uma relação de 4:1 a 2:1, mais preferivelmente em uma relação de 3:1 a 2:1 e ainda mais preferivelmente em uma relação de 2:1. Por relação entende-se a relação das proporções
20 em peso (% em peso) dos componentes entre si no revestimento.

Os zeólitos ou os compostos semelhantes a zeólito usados são, de preferência, aqueles que têm um tamanho de poro médio menor que $4 \cdot 10^{-8}$ cm (4 ångstrom (Å)) e são selecionados do grupo que consiste em chabazita, SAPO-34 e ALPO-34. Particularmente preferido é o uso das pe-
25 neiras moleculares semelhante a zeólito SAPO-34 e ALPO-34. SAPO-34 é uma peneira molecular de silicoaluminofosfato análogo a zeólito com a estrutura da chabazita, ALPO-34 é um aluminofosfato análogo a zeólito com a estrutura da chabazita. Estes compostos apresentam a vantagem de serem resistentes ao envenenamento com hidrocarbonetos (HC) que estão presen-
30 tes no gás de exaustão de diesel não tratado e que podem causar, de acordo com a posição de instalação do catalisador de SCR e do estado operacional do motor a diesel, uma nítida degradação da conversão de óxido de

nitrogênio sobre catalisadores de SCR convencionais.

Nos catalisadores tipo zeólito trocado com cobre convencionais que têm tipicamente tamanhos de poro médios de pelo menos 4 Å, foi observado que os hidrocarbonetos (HC) ficam intercalados na estrutura poroso do zeólito nas condições da reação de SCR de amônia na presença desses hidrocarbonetos. Presume-se que estes hidrocarbonetos intercalados bloqueiam pelo menos temporariamente os sítios reativos para a reação de SCR de amônia. O resultado geral é que são observados maiores rendimentos de amônia e piores conversões de óxido de nitrogênio nas condições reacionais da reação de SCR de amônia sobre catalisadores convencionais tipo zeólito trocado com cobre na presença de hidrocarbonetos no gás de exaustão a ser limpado. O uso de um zeólito ou de um composto semelhante a zeólito com um tamanho de poro médio menor que $4 \cdot 10^{-8}$ cm (4 ångstrom (Å)), que é selecionado do grupo que consiste em chabazita, SAPO-34 e ALPO-34, previne tal fenômeno de envenenamento associado a HC. O baixo tamanho de poro médio destes compostos impede que os hidrocarbonetos penetrem na estrutura porosa do zeólito, sendo assim capazes de bloquear os sítios reativos para a reação de SCR de amônia. SAPO-34 e ALPO-34 são adicionalmente notáveis pela excelente estabilidade térmica de sua capacidade de armazenamento de amônia. Como resultado, taxas de conversão de óxido de nitrogênio muito boas simultaneamente com alta seletividade para nitrogênio e somente baixos rendimentos de amônia são observados mesmo em gás de exaustão contendo HC nas modalidades preferidas do catalisador da invenção que compreende estes compostos semelhantes a zeólito.

Os óxidos mistos de cério e zircônio homogêneos usados no catalisador da invenção são, de preferência, óxidos mistos de cério e de zircônio de grande área superficial, nos quais uma grande quantidade de cristais mistos de óxido de cério e óxido de zircônio estão presentes. O termo "solução sólida" de óxido de cério e óxido de zircônio também é usado para esses compostos. Os óxidos mistos de cério e zircônio usados nos catalisadores da invenção contêm de preferência 40 a 98% em peso de CeO_2 , com

base no peso total dos óxidos mistos. Também é possível usar óxido de cério puro. É particularmente preferido usar óxidos mistos de cério e zircônio homogêneos de grande área superficial e/ou óxido de cério de grande área superficial dopado com 1-20% em peso, com base no peso total do óxido misto, do óxido de um ou mais metais terras raras selecionados do grupo que consiste em lantânio, ítrio, neodímio, praseodímio e samário, e/ou com óxido de nióbio. Tais dopantes podem promover, entre outros, a estabilização da grande área superficial do material em condições ambientes hidrotérmicas. Entende-se por óxidos "de grande área superficial" materiais com uma área superficial BET de, pelo menos, 10 m²/g, de preferência pelo menos 50 m²/g, mais preferivelmente pelo menos 70 m²/g.

Além disto, o revestimento cataliticamente ativo de modalidades preferidas do catalisador da invenção compreende um óxido de alumínio de grande área superficial opcionalmente substituído estabilizado com sesquióxido de terra rara. Tais óxidos de alumínio encontram-se comercialmente disponíveis e tipicamente possuem, no estado não tratado, áreas superficiais BET superiores a 100 m²/g. Eles são de preferência dopados com 1 a 10% em peso, com base no peso total do óxido de alumínio, de um óxido de um ou mais metais terras raras selecionados do grupo que consiste em lantânio, ítrio, neodímio, praseodímio e samário. A adição de tal óxido ao revestimento promove uma melhora na estabilidade ao envelhecimento térmico dos catalisadores da invenção.

Os catalisadores da invenção são notáveis por suas altas taxas de conversão de NO_x dentro da faixa de temperaturas de 200 a 500°C simultaneamente com excelente seletividade para nitrogênio, especialmente na faixa de temperaturas altas acima de 350°C. Um motivo para o desempenho de seletividade acentuadamente boa e a tendência muito baixa do catalisador da invenção à superoxidação de amônia é que os catalisadores da invenção não contém qualquer metal do grupo da platina. Mais particularmente, o revestimento cataliticamente ativo dos catalisadores da invenção não contém qualquer metal selecionado do grupo que consiste em platina, paládio, ródio, irídio e rutênio. Até mesmo quantidades muito pequenas des-

tes metais nobres no revestimento cataliticamente ativo dos catalisadores da invenção causariam superoxidação de amônia para monóxido de dinitrogênio N_2O no gás de exaustão de diesel pobre devido à forte ação catalisadora de oxidação do mesmo, e, portanto, destruiriam a alta seletividade para nitrogênio. Deve, portanto, ficar garantido na produção dos catalisadores da invenção que não ocorrerá qualquer contaminação do revestimento cataliticamente ativo com metais nobres, seja como resultado das matérias-primas usadas ou como resultado do aparelho usado.

A melhor modalidade do catalisador da invenção conhecida pelos inventores consiste em um corpo de suporte e um revestimento cataliticamente ativo aplicado ao mesmo, que é composto de:

- 50-60% em peso de zeólito ou de um composto semelhante a zeólito contendo 1-10% em peso de cobre, com base no peso total do zeólito ou do composto semelhante a zeólito, o referido zeólito ou o referido composto semelhante a zeólito sendo selecionado do grupo que consiste em chabazita, SAPO-34, ALPO-34 e zeólito β ;
- 25-30% em peso de óxido misto de cério e zircônio homogêneo e/ou de óxido de cério;
- 8-10% em peso de óxido de alumínio de grande área superficial opcionalmente substituído estabilizado com sesquióxido de terra rara;
- o restante: produto da calcinação de um aglutinante orgânico selecionado de sílica sol, alumina sol, sílica-alumina sol e óxido de zircônio sol.

O zeólito ou composto semelhante a zeólito usado tem, de preferência, um tamanho de poro médio menor que 4 ångstrom, e é selecionado do grupo que consiste em chabazita, SAPO-34 e ALPO-34. Mais preferivelmente ele é SAPO-34 e/ou ALPO-34.

Corpos de suporte adequados para o revestimento cataliticamente ativo são em princípio todos os corpos de suporte conhecidos para catalisadores heterogêneos. É preferido o uso de estruturas tipo colméia de

fluxo monolíticas e semelhantes a monólitos compostas de cerâmica e metal, e também substratos de filtro particulados tipicamente usados para limpeza de gases de exaustão de motor a diesel. É muito particularmente preferido o uso de colmeias de fluxo de cerâmica e substratos de filtro de fluxo de parede de cerâmica compostas de cordierita, titanato de alumínio ou carbureto de silício.

O catalisador da invenção é adequado para a remoção de óxidos de nitrogênio do gás de exaustão de motores a diesel em um processo para redução catalítica seletiva do mesmo, compreendendo as seguintes etapas processuais:

- a. adicionar amônia ou um composto que pode ser decomposto em amônia proveniente de uma fonte independente do motor ao gás de exaustão que compreende óxidos de nitrogênio e deve ser limpo;
- b. passar a mistura, obtida na etapa a., de gás de exaustão a ser limpo e amônia ou um composto que pode ser decomposto em amônia sobre o catalisador da invenção.

A invenção está mostrada em detalhes a seguir com referência a alguns exemplos e figuras.

Catalisadores da invenção e alguns catalisadores comparativos foram produzidos. Para tanto, colmeias de cerâmica com um diâmetro de 93 mm e um comprimento de 76,2 mm, que tinham 62 células por cm^2 com uma espessura de parede celular de 0,17 mm, foram revestidas com suspensões de revestimento da composição especificada abaixo por um processo de imersão convencional. Depois que a suspensão de revestimento foi aplicado, as colmeias foram secadas em um soprador de ar quente e calcinadas a 640°C por um período de 2 horas.

As cargas especificadas nos exemplos e nos exemplos comparativos aplicam-se aos catalisadores acabados depois de secagem e calcinação. Os valores em g/l referem-se cada um ao volume do catalisador total.

Testemunhos foram retirados dos catalisadores produzidos des-

ta maneira para exame da atividade catalítica do mesmo. Estes espécimes tinham um diâmetro de 25,4 mm e um comprimento de 76,2 mm. A menos que de outra forma especificado, os espécimes, antes de serem examinados quanto a sua atividade catalítica, foram submetidos a envelhecimento sintético por armazenamento em forno em uma atmosfera de 10% em volume de vapor d'água e 10% em volume de oxigênio em nitrogênio a 750°C por 16 horas.

Subsequentemente, a atividade dos catalisadores foi examinada em um sistema de gás modelo de laboratório. Para tanto, um teste do estado estacionário e/ou um teste de atividade dinâmica foram realizados. As condições de teste estão descritas abaixo:

Teste do estado estacionário:

Para examinar o comportamento de conversão dos catalisadores em condições operacionais no estado estacionário, os seguintes parâmetros foram estabelecidos:

Composição do gás modelo	
NO [ppmV]:	500
NH ₃ [ppmV]:	450
O ₂ [% em vol.]	5
H ₂ O [% em vol.]	1,3
N ₂ :	Restante
Condições gerais de teste	
Velocidade espacial [h ⁻¹]:	30 000
Temperatura [°C]	500; 450; 400; 350; 300; 250; 200; 175; 150
Condicionamento antes do início da análise:	atmosfera de gás modelo; 600°C; alguns minutos

Durante a análise, as concentrações de óxido de nitrogênio do gás de exaustão modelo a jusante do catalisador foram detectadas com um método de análise adequado. As dosagens conhecidas de óxido de nitrogênio, que foram verificadas durante o condicionamento com uma análise do gás de exaustão pré-catalisador no início do teste particular, e o teor medido de óxido de nitrogênio a jusante do catalisador foram usados para calcular a conversão de óxido de nitrogênio sobre o catalisador para cada ponto de medida de temperatura da seguinte maneira:

$$C_{NO_x} [\%] = \left[1 - \frac{c_{outlet}(NO_x)}{c_{inlet}(NO_x)} \right] \cdot 100$$

onde $C_{entrada/saída}(NO_x) = C_{entrada/saída}(NO) + C_{entrada/saída}(NO_2)$

Os valores resultante da conversão de óxido de nitrogênio C_{NO_x} [%] foram representados graficamente em função da temperatura medida a montante do catalisador para avaliar a atividade de SCR dos materiais examinados.

Teste de atividade dinâmica:

No teste de atividade dinâmica, as seguintes misturas de gases foram usadas:

Mistura de gás Constituinte	Mistura de gases 1	Mistura de gases 2	Mistura de gases 3
O ₂ [% em vol.]:	10	10	10
NO [ppmV]:	500	500	0
NH ₃ [ppmV]:	0	750	0
CO [ppmV]:	350	350	350
C ₃ H ₆ [ppmV]:	100	100	100
H ₂ O [ppmV]:	5	5	5
N ₂ [% em vol.]:	restante	restante	restante
Velocidade espacial [h ⁻¹]	60 000	60 000	60 000

O teste foi realizado a nove temperaturas diferentes entre 175°C e 500°C (500, 450, 400, 350, 300, 250, 225, 200 e 175°C). A cada temperatura, foi operado um ciclo composto de quatro fases diferentes, que são doravante denominadas fases A a D:

Fase A: mistura de gases 1; duração: 5 minutos

Fase B: fase de SCR de NH₃:

mistura de gases 2; duração: até um rendimento de NH₃ de 20 ppmV ou interrupção conforme o tempo;

Fase C: mistura de gases 3; esvaziamento da carga de NH₃ por meio de rampa de temperatura até 500°C;

Fase D: mistura de gases 3; ajuste da temperatura de medição seguinte.

Dentro de um ciclo, a temperatura do catalisador foi primeiro a-

justado na temperatura desejada predeterminada. Em seguida o catalisador foi contatado com a mistura de gases 1 por 5 minutos (fase A). Na fase B, a mistura de gases foi trocada pela mistura de gases 2 para determinar a conversão por SCR de NH_3 . Esta fase foi interrompida ao se detectar um rendimento de NH_3 de 20 ppmV ou por um critério de tempo predeterminado. Em seguida, a mistura de gases 3 foi estabelecida, e o catalisador foi aquecido até 500°C para esvaziar a carga de amônia (fase C). Subsequentemente, o catalisador foi resfriado até a temperatura de medição seguinte para ser examinado (fase D); o ciclo seguinte começou com a fase A estabelecendo a mistura de gases 1 depois de ajustada a temperatura desejada.

A conversão dinâmica de NO_x foi determinada para todas as nove temperaturas de medição a partir das concentrações dos componentes do gás de exaustão correspondente a montante e a jusante do catalisador, determinadas durante a fase B. Para tanto, uma conversão média de NO_x durante esta fase foi calculada da seguinte maneira, levando em consideração a formação de N_2O :

$$C_{\text{média de N}_2\text{O}} = 1 - \frac{\left(\begin{array}{cc} \text{média de NO}_x \text{ a jusante} & \text{média de N}_2\text{O a jusante} \\ \text{do catalisador} & \text{do catalisador} \\ +2C & \\ \text{média de Nox a montante} & \text{média de Nox a montante} \\ \text{do catalisador} & \text{do catalisador} \\ +2C & \end{array} \right)}{100\%}$$

Os catalisadores a seguir foram produzidos e examinados.

Exemplo comparativo 1:

Um componente comparativo CC1 foi produzido para examinar o comportamento reacional de óxido misto de cério e zircônio homogêneo não tratado na reação de SCR de amônia. Para tanto, uma colmeia de cerâmica do tipo mencionado acima foi revestida em um processo de imersão convencional com 200 g/l de um óxido misto de cério e zircônio homogêneo não tratado composto de 86% em peso de CeO_2 , 10% em peso de ZrO_2 e 4% em peso de La_2O_3 , e calcinada a 500°C por um período de 2 horas.

A atividade catalítica do componente CC1 recém-produzido foi examinada em um teste do estado estacionário. A figura 1 mostra as conversões de NO_x observadas durante o teste. É nitidamente evidente que ó-

xidos de nitrogênio e N_2O são formados a partir da superoxidação da amônia usada como agente redutor através do componente a temperaturas de $400^\circ C$. Não foi observada conversão de óxido de nitrogênio no resto da faixa de temperaturas.

5 **Exemplo comparativo 2:**

Para produzir um catalisador da técnica anterior, CC2, uma colmeia de cerâmica foi abastecida com 160 g/l do composto semelhante a zeólito trocado com cobre SAPO-34. Para tanto, SAPO-34 comercialmente disponível foi suspenso em água. Uma solução de nitrato de cobre (II) foi adicionada à suspensão com agitação. A quantidade de nitrato de cobre adicionado foi calculada para que o catalisador acabado contivesse 3% em peso de Cu, com base no peso total do composto semelhante a zeólito trocado com cobre. A suspensão foi agitada por uma noite. Subsequentemente, sílica sol comercialmente disponível foi adicionada como aglutinante, e a quantidade de sol foi calculada para que o catalisador acabado contivesse 16 g/l de SiO_2 em uma função promotora de adesão. A suspensão foi tritura-
rada e aplicada à colmeia por um processo de revestimento convencional. A colmeia revestida foi secada e calcinada.

Exemplo 1:

De acordo com o procedimento descrito no exemplo comparativo 2, foi produzido um catalisador C1 da invenção, cuja composição cataliticamente ativa tem a seguinte composição:

- 96 g/l de SAPO-34 trocado com 3% em peso de Cu
- 48 g/l de óxido misto de cério e zircônio homogêneo composto de 86% em peso de CeO_2 , 10% em peso de ZrO_2 e 5% em peso de La_2O_3
- 16 g/l de óxido de alumínio contendo 4% em peso de La_2O_3
- 16 g/l de SiO_2 de sílica sol comercialmente disponível como aglutinante

O comportamento de conversão dos catalisadores CC1 e C1 na reação de SCR de amônia foi examinado depois de envelhecimento em um teste do estado estacionário e em condições dinâmicas. A figura 2 mostra os resultados do teste do estado estacionário. Acima de $350^\circ C$, o catalisador C1 da invenção mostra vantagens de conversão significativas em relação ao

catalisador CC2 da técnica anterior que contém apenas o composto semelhante a zeólito trocado com cobre SAPO-34. Surpreendentemente, a adição do óxido misto de cério e zircônio homogêneo leva, a temperaturas acima de 350°C, não apenas a uma nítida melhora na conversão de NO_x como também a uma ligeira redução na formação de N₂O. Isto é surpreendente especialmente porque o óxido misto de cério e zircônio adicionado, mostrado no exemplo comparativo 1, deveria na verdade contribuir para a formação de N₂O nessa faixa de temperatura.

A figura 3 mostra o comportamento de conversão dos catalisadores CC2 e C1 em condições operacionais dinâmicas. O resultado do teste do estado estacionário foi confirmado.

Exemplo comparativo 3:

Foi produzido um catalisador CC3 da técnica anterior com um revestimento cataliticamente ativo com a seguinte composição:

- 160 g/l de zeólito β trocado com 5% em peso de Cu;
- 16 g/l de SiO₂ de sílica sol comercialmente disponível como aglutinante

Exemplo comparativo 4:

Foi produzido um exemplo comparativo CC4, cujo revestimento cataliticamente ativo consistia totalmente no zeólito β trocado com cobre:

- 160 g/l de zeólito β trocado com 5% em peso de Cu;

Exemplo 2:

Foi produzido um outro catalisador C2 da invenção com um revestimento cataliticamente ativo com a seguinte composição:

- 96 g/l de zeólito β trocado com 5% em peso de Cu;
- 48 g/l de óxido misto de cério e zircônio homogêneo composto de 86% em peso de CeO₂, 10% em peso de ZrO₂ e 5% em peso de La₂O₃
- 16 g/l de óxido de alumínio contendo 4% em peso de La₂O₃
- 16 g/l de SiO₂ de sílica sol comercialmente disponível como aglutinante

Os catalisadores CC3 e C2 foram submetidos ao teste do estado estacionário depois de envelhecimento sintético. A figura 4 mostra o resultado. A melhora na conversão de óxido de nitrogênio obtida pela combinação com o óxido misto de zircônio e cério em condições de estado esta-

cionário foi um efeito ainda mais nítido em um catalisador de SCR de zeólito β trocado com Cu comercial depois de envelhecimento do que no catalisador à base de SAPO-34 (CC2//C1). Mais particularmente, o catalisador C2 da invenção, mesmo a partir de 200°C, exibe nítidas melhoras no comportamento de conversão de NO_x . Aqui, portanto, o efeito não está limitado à faixa de temperatura de 350°C, mas já é nitidamente visível na faixa de temperatura moderada de 200°C. Este fato também foi confirmado no teste dinâmico (figura 5; CC4//C2).

Exemplo comparativo 5:

Além disto, a influência da combinação com um óxido misto de cério e zircônio homogêneo em um catalisador de Cu-ZSM-5 trocado com cobre foi examinada. Para tanto, foi produzido um catalisador com um revestimento com a seguinte composição:

- 96 g/l de zeólito ZSM-5 trocado com 5% em peso de Cu;
- 48 g/l de óxido misto de cério e zircônio homogêneo composto de 86% em peso de CeO_2 , 10% em peso de ZrO_2 e 5% em peso de La_2O_3
- 16 g/l de óxido de alumínio contendo 4% em peso de La_2O_3
- 16 g/l de SiO_2 de sílica sol comercialmente disponível como aglutinante

Este catalisador CC5 também foi submetido a um teste do estado estacionário depois de envelhecimento. No entanto, o resultado foi decepcionante. Por motivos desconhecidos, não foi observada uma melhora sinérgica na conversão resultante da combinação do óxido misto de cério e zircônio homogêneo para Cu-ZSM-5. A figura 6 mostra os resultados de atividade obtidos para o CC5 no teste do estado estacionário em comparação com C1 e C2.

REIVINDICAÇÕES

- 5 1. Catalisador para redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio em gases de exaustão de motores a diesel com amônia ou com um composto que pode ser decomposto em amônia, consistindo em um corpo de suporte e um revestimento cataliticamente ativo aplicado ao mesmo e compreendendo
- 10 • um zeólito ou um composto semelhante a zeólito contendo 1-10% em peso de cobre, com base no peso total do zeólito ou do composto semelhante a zeólito, o referido zeólito ou o referido composto semelhante a zeólito sendo selecionado do grupo que consiste em chabazita, SAPO-34, ALPO-34 e zeólito β ; e
 - um óxido misto de cério e zircônio homogêneo e/ou um óxido de cério.
- 15 2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que o revestimento presente no catalisador consiste em um nível de 70-100% em peso, com base na quantidade total do revestimento, de uma mistura física do zeólito ou do composto semelhante a zeólito com o óxido
- 20 misto de cério e zircônio homogêneo e/ou com o óxido de cério.
3. Catalisador de acordo com a reivindicação 2, em que o zeólito ou o composto semelhante a zeólito e o óxido misto de cério e zircônio homogêneo e/ou o óxido de cério estão presentes na mistura física em uma proporção de 4:1 a 2:1.
- 25 4. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o zeólito ou o composto semelhante a zeólito tem um tamanho
- 30 de poro médio menor que 4 ångstrom e é selecionado do grupo que consiste em chabazita, SAPO-34 e ALPO-34.
5. Catalisador de acordo com a reivindicação 4,

em que

o revestimento cataliticamente ativo compreende ainda um óxido de alumínio de grande área superficial opcionalmente substituído estabilizado com sesquióxido de terra rara.

5 6. Catalisador de acordo com a reivindicação 1,
em que

o revestimento cataliticamente ativo não compreende um metal do grupo da platina, mais particularmente um metal selecionado do grupo que consiste em platina, paládio, ródio, irídio e rutênio.

10 7. Catalisador para redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio em gases de exaustão de motores a diesel com amônia ou com um composto que pode ser decomposto em amônia, consistindo em um corpo de suporte e um revestimento cataliticamente ativo aplicado ao mesmo, o referido revestimento cataliticamente ativo tendo a seguinte composição:

- 15 • 50-60% em peso de zeólito ou de um composto semelhante a zeólito contendo 1-10% em peso de cobre, com base no peso total do zeólito ou do composto semelhante a zeólito, o referido zeólito ou o referido composto semelhante a zeólito sendo selecionado do grupo que consiste em chabazita,
- 20 SAPO-34, ALPO-34 e zeólito β ;
- 25-30% em peso de óxido misto de cério e zircônio homogêneo e/ou de óxido de cério;
- 8-10% em peso de óxido de alumínio de grande área superficial opcionalmente substituído estabilizado com sesquióxido de terra rara;
- 25 • restante: produto da calcinação de um aglutinante orgânico selecionado de sílica sol, alumina sol, sílica-alumina sol e óxido de zircônio sol.

30 8. Catalisador de acordo com a reivindicação 7,
em que

o zeólito ou o composto semelhante a zeólito tem um tamanho de poro médio menor que 4 ångstrom e é selecionado do grupo que consis-

te em chabazita, SAPO-34 e ALPO-34.

9. Processo para redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio em gases de exaustão de motores a diesel, compreendendo as seguintes etapas processuais:

- 5 a. adicionar amônia ou um composto que pode ser decomposto em amônia proveniente de uma fonte independente do motor ao gás de exaustão que compreende óxidos de nitrogênio e deve ser limpo;
- 10 b. passar a mistura, obtida na etapa a.; de gás de exaustão a ser limpo e amônia ou um composto que pode ser decomposto em amônia sobre um catalisador consistindo em um corpo de suporte e um revestimento cataliticamente ativo aplicado ao mesmo, compreendendo
 - 15 • um zeólito ou um composto semelhante a zeólito contendo 1-10% em peso de cobre, com base no peso total do zeólito ou do composto semelhante a zeólito, o referido zeólito ou o referido composto semelhante a zeólito sendo selecionado do grupo que consiste em chabazita, SAPO-34, ALPO-34 e zeólito β ; e
 - 20 • um óxido misto de cério e zircônio homogêneo e/ou um óxido de cério.

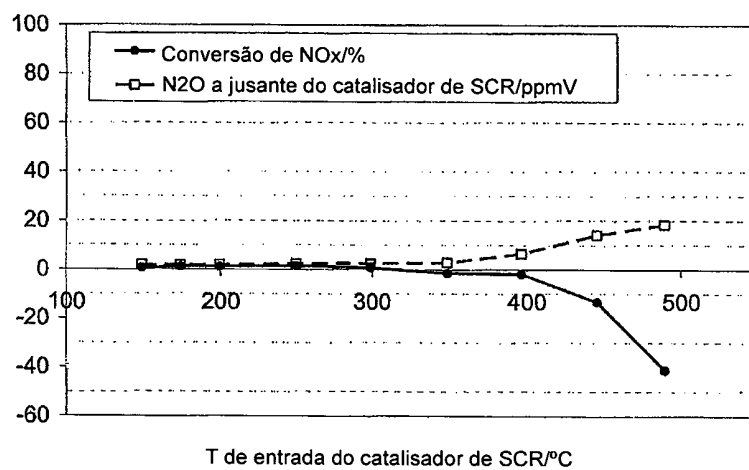


Fig 1

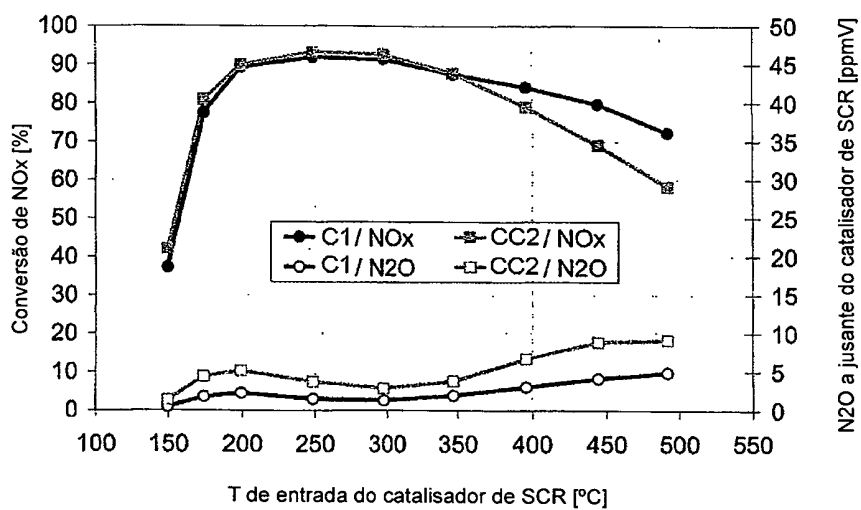


Fig 2

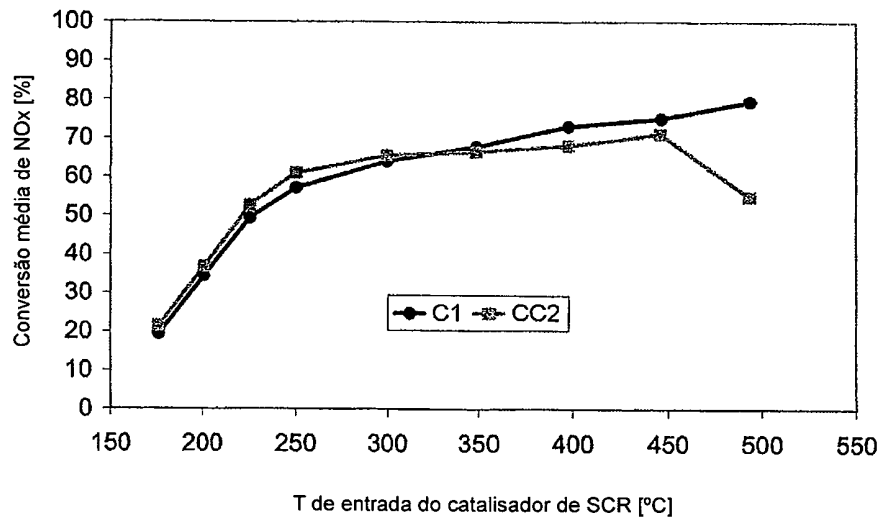


Fig 3

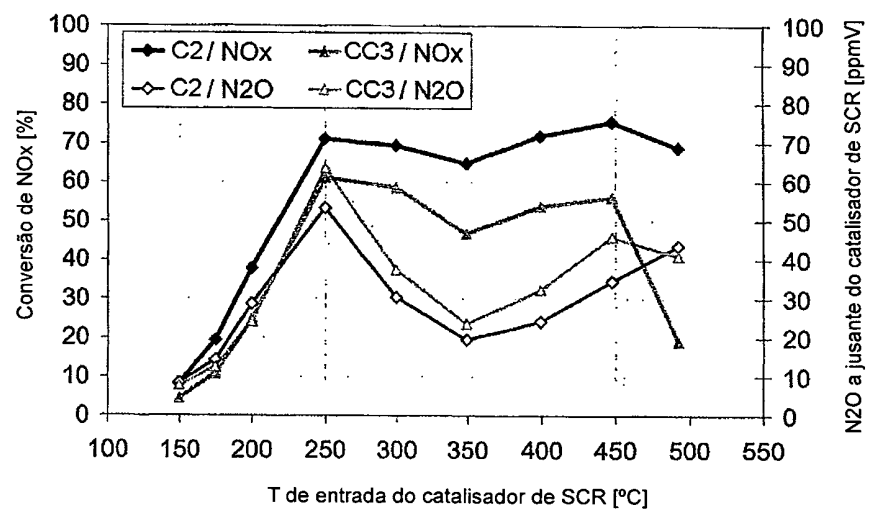


Fig 4

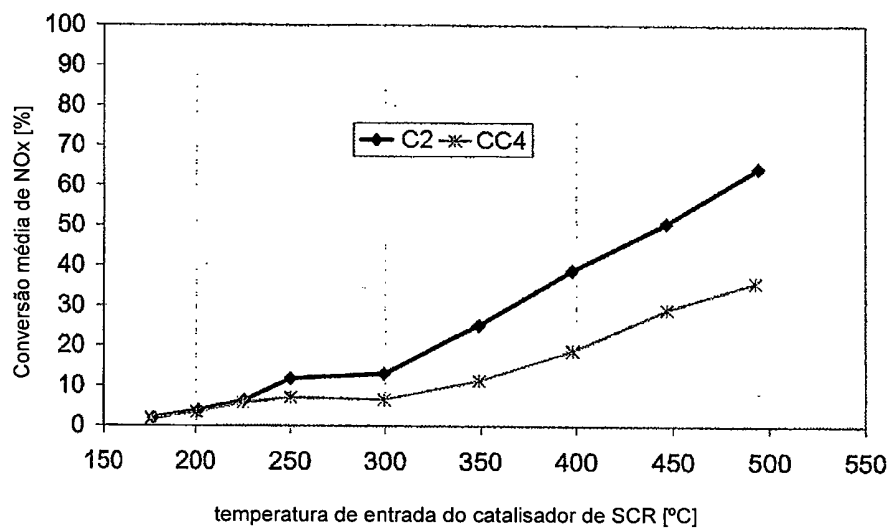


Fig 5

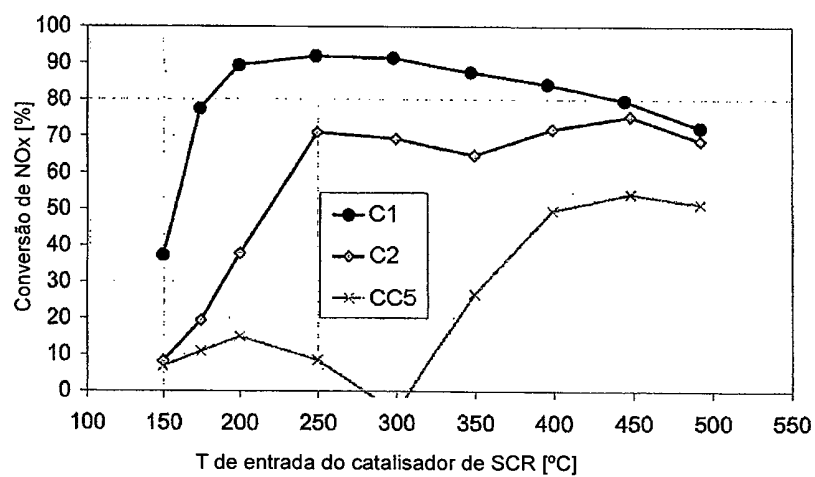


Fig 6