

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

(21) **PI0619944-5 A2**

(22) Data de Depósito: 14/12/2006  
(43) Data da Publicação: 25/10/2011  
(RPI 2129)



(51) *Int.Cl.:*  
B01D 53/94  
B01J 29/14  
B01J 37/10

**(54) Título:** MÉTODO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE ZEÓLITO PROMOVIDO POR METAL, CATALISADOR DE ZEÓLITO, E, MÉTODO PARA REDUZIR NOX EM UMA CORRENTE DE GÁS DE EXAUSTÃO OU GÁS COMBUSTÍVEL

**(30) Prioridade Unionista:** 14/12/2005 US 00000000,  
14/12/2005 US 60/750261

**(73) Titular(es):** Basf Catalysts Llc

**(72) Inventor(es):** Ahmand Moini, Gerald Steven Koermer, Ivor Bull, Joseph Allan Patchett, Stan Roth, William Michael Jaglowski

**(74) Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2006047711 de  
14/12/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/070639de  
21/06/2007

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE ZEÓLITO PROMOVIDO POR METAL, CATALISADOR DE ZEÓLITO, E, MÉTODO PARA REDUZIR NOX EM UMA CORRENTE DE GÁS DE EXAUSTÃO OU GÁS COMBUSTÍVEL. A presente invenção diz respeito a um catalisador de zeólito promovido por metal inédito, a um método de produção do catalisador e a um método de usar o catalisador para a redução catalítica seletiva de NOx com maior durabilidade hidrotérmica. O zeólito promovido por metal inédito é formado de um zeólito baixo sódio e é hidrotermicamente tratado depois da troca de íons de metais.

“MÉTODO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE ZEÓLITO PROMOVIDO POR METAL, CATALISADOR DE ZEÓLITO, E, MÉTODO PARA REDUZIR NOX EM UMA CORRENTE DE GÁS DE EXAUSTÃO OU GÁS COMBUSTÍVEL”

5                   REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO RELACIONADO

Este pedido reivindica prioridade para o pedido de patente provisório Estados Unidos 60/750.261, depositado em 14 de dezembro de 2005, intitulado "Zeolite Catalyst With Improved NOx Reduction In SCR".

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

10                   1. Campo da invenção

A presente invenção diz respeito a um método de catalisar a redução de óxidos de nitrogênio com amônia, especialmente à redução seletiva de óxidos de nitrogênio, com amônia na presença de oxigênio, usando catalisadores de zeólitos, especialmente catalisadores de zeólitos promovidos por metal. A invenção está também voltada para catalisadores de zeólito hidrotérmicamente estáveis e métodos de prepará-los.

                  2. Tecnologia Relacionada

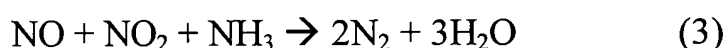
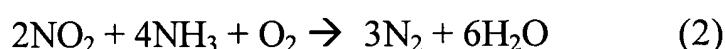
20                   Durante muitos anos, os componentes prejudiciais de óxidos de nitrogênio (NOx) contidos em gases exaustos, tais como os de motores de combustão interna, por exemplo, de automóveis e caminhões, de instalações de combustão, por exemplo, em estações de energia aquecidas por gás natural, óleo ou carvão, e de usinas de produção de ácido nítrico, têm causado poluição atmosférica e, dessa maneira, vários métodos de redução de óxidos de nitrogênio de tais gases exaustos têm sido investigados.

25                   Diferentes métodos têm sido usados no tratamento de misturas de gás contendo NOx. Um tipo de tratamento envolve a redução catalítica de óxidos de nitrogênio. Como processos típicos para a remoção de óxidos de nitrogênio de gás combustível por redução catalítica, pode-se mencionar dois processos: (1) um processo de redução não seletiva em que monóxido de carbono, hidrogênio ou um hidrocarboneto inferior é usado como o agente redutor, e (2) um processo de redução seletiva em que amônia é usada como o

30

agente redutor. Nesse último processo (processo de redução seletiva com amônia), um alto grau de remoção com óxido de nitrogênio pode ser obtido com uma pequena quantidade de agente redutor. Portanto, este processo tem se tornado de grande interesse e diversas variações têm sido propostas.

- 5 O processo de redução seletiva (2) é conhecido como processo SCR (Redução Catalítica Seletiva). O processo SCR usa a redução catalítica de óxidos de nitrogênio com amônia na presença de oxigênio atmosférico com a formação predominante de nitrogênio e vapor:



- Os processos para redução catalítica de óxidos de nitrogênio com amônia como o agente redutor que foram propostos até então podem ser divididos grosseiramente em dois grupos: (1) processos que usam um catalisador em que o ingrediente ativo é um metal nobre tais como platina ou paládio, e (2) processos que usam um catalisador em que o ingrediente ativo é um composto de um metal base, particularmente um metal de transição não nobre, tais como cobre, ferro, vanádio, cromo e molibdênio. Os ingredientes ativos desses catalisadores são levados geralmente em alumina. Catalisadores de metais nobres são menos desejados em virtude de (1) a faixa de temperatura de atividade seja muito pequena e limitada a alta temperatura pela oxidação de  $\text{NH}_3$  em  $\text{NO}_x$ , e (2) em virtude de haver uma tendência de formar grandes quantidades de  $\text{N}_2\text{O}$ . Por outro lado, os catalisadores de metal base são menos ativos a baixa temperatura para a redução catalítica de óxidos de nitrogênio. Portanto, elevação da temperatura de reação e redução da velocidade espacial têm sido exigidas. Em aplicações de motores diesel modernos, a quantidade de gás de exaustão a ser tratada é grande e a temperatura do gás de exaustão é baixa em geral. Portanto, o desenvolvimento de um catalisador altamente ativo que pode ser usado sob condições de reação a baixa temperatura e alta velocidade espacial é desejado.

A tecnologia assim mostra uma consciência da utilidade de catalisadores de zeólito promovido por metal, incluindo, entre outros, catalisadores de zeólito promovidos por ferro e promovidos por cobre, para a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com amônia. Existe um  
5 desejo de preparar materiais que oferecem melhor durabilidade hidrotérmica, onde esses catalisadores têm que ser estáveis a temperaturas de 800°C com a presença de vapor. A estabilidade hidrotérmica a 800°C é uma exigência exclusiva de catalisadores SCR que são usados em exaustões de diesel na presença de um filtro de fuligem, onde a exposição a alta temperatura é parte  
10 do ciclo de regeneração de fuligem.

Materiais zeolíticos de alta sílica são mais resistentes a desaluminização quando expostos a condições hidrotérmicas de alta temperatura. Além do mais, zeólitos contendo sódio promovem desaluminização a altas temperaturas e assim baixos teores de sódio  
15 associados com zeólitos de alta sílica proporcionam maior durabilidade hidrotérmica, mas podem reduzir a capacidade de troca iônica, dependendo do histórico da calcinação do zeólito. Geralmente, tais materiais alta sílica têm menores carregamentos de metais e menos atividade. Além do mais, os materiais de alta sílica têm demonstrado ser mais problemáticos para troca  
20 com altos níveis de metais desejados. Zeólito Y trocado com cobre é um material que tem encontrado aplicação neste campo, embora este material tenha historicamente apresentado baixa durabilidade hidrotérmica por causa da desaluminização da estrutura de zeólito, juntamente com a migração de cobre.

Existem patentes U.S. e muita literatura não patente voltadas para a formação de Cu-zeólitos e seu uso em SCR. Exemplos de patentes U.S. incluem U.S. 4.748.012 que preceitua um processo para reduzir o teor de  
25 óxido de nitrogênio em um gás residual de uma instalação de combustão por meio de reduções catalíticas com amônia, colocando em contato o gás residual contendo óxido de nitrogênio com estruturas superficiais resistentes a  
30 temperatura que são revestidas até uma espessura de 0,1 a 2 mm com uma

mistura de um ou mais zeólitos de aluminossilicato cristalinos do grupo faujasita, sol de sílica e/ou silicatos como aglutinadores e um composto de cobre e a redução catalítica é realizada na faixa de temperatura de cerca de 100 a cerca de 250°C.

5                   A patente U.S. 4.052.337 descreve o uso de diferentes catalisadores do tipo zeólito, em particular zeólito Y, para reduzir o NOx com NH<sub>3</sub>. Este catalisador é para uso a temperaturas relativamente altas para reduzir óxidos de nitrogênio contendo enxofre, é efetivo somente se ele for  
10                   preparado por um processo que realiza uma troca preliminar de zeólito com íons de alcalinos terrosos seguida por uma impregnação por íons de metais, em particular íons cúpricos.

                  A patente U.S. 5.536.483 cita um processo para o tratamento de efluentes oxigenados compreendendo NOx para reduzir óxidos de nitrogênio contidos neles, colocando-se em contato os efluentes com uma  
15                   quantidade cataliticamente efetiva de uma composição compreendendo 70 a 90% de um catalisador de zeólito Y de NH<sub>4</sub> com uma área superficial específica entre 750 e 950 m<sup>2</sup>/g trocadas com íons cúpricos, em que o teor de cobre é entre 2 e 12% em relação ao peso do zeólito; e 10 a 30% de um aglutinante; em que o material zeólito usado para produzir a composição  
20                   catalítica de zeólito compreende um zeólito tipo supergaiola que contém cavidades com um diâmetro de cerca de 13 angstroms que comunicam entre si pelas aberturas com um diâmetro de cerca de 8-9 angstroms que constituem os poros do reticulado do zeólito.

                  Embora catalisadores zeolíticos, em geral, e Cu-zeólitos, em  
25                   particular, têm encontrado uso na redução catalítica seletiva de NOx, existe ainda uma necessidade de prover tais materiais que ofereçam maior durabilidade hidrotérmica a alta. temperatura (>700°C), especificamente para aplicações a diesel com um filtro de fuligem. Existe uma necessidade de combinar a atividade que carregamentos suficientes de cobre fornecem e, ao  
30                   mesmo tempo, prover a estabilidade de zeólitos de alta sílica e permitir métodos eficientes de troca de tais zeólitos.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção fornece uma síntese de um catalisador de zeólito promovido por metal inédito com melhor redução catalítica seletiva de NOx com NH<sub>3</sub>. O zeólito promovido por metal fornece bom desempenho e é hidrottermicamente estável, mantendo alta atividade. O zeólito promovido por metal inédito é formado de um zeólito de baixo sódio e é hidrottermicamente tratado depois da troca de íons de metal. Sem querer ficar preso a nenhuma teoria de melhoria, acredita-se que a troca de metal sob condições ácidas e o tratamento hidrotérmico melhora o desempenho catalítico do zeólito.

### DESCRIÇÃO RESUMIDA DO DESENHO

A figura 1 é uma comparação de dois catalisadores Y de zeólito de cobre com diferentes teores de sódio.

A figura 2 é uma comparação de dois catalisadores de zeólitos de cobre com diferentes quantidades de alumínio localizadas nos poros zeolíticos.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo para redução de óxidos de nitrogênio, ao catalisador usado nele e a um processo para preparar este catalisador. Mais particularmente, a invenção diz respeito a um catalisador para reduzir e assim remover óxidos de nitrogênio de uma exaustão de motor ou de gás combustível contendo óxidos de nitrogênio pela redução catalítica seletiva.

A presente invenção diz respeito adicionalmente a um catalisador e a um processo para a sua produção para a redução de óxidos de nitrogênio em exaustão de motor ou gás combustível, catalisador este que compreende um íon de metal trocado em um veículo de aluminossilicato cristalino, tal como um zeólito.

O processo para preparar o catalisador de zeólito promovido por metal para redução de óxidos de nitrogênio envolve colocar em contato um aluminossilicato cristalino de zeólito promovido por metal para a redução de óxidos de nitrogênio, por exemplo, o zeólito Y, com um meio contendo

íons de metais, por exemplo, cobre, sob condições ácidas para a troca de íons dos cátions de sódio, hidrogênio e/ou amônio no aluminossilicato cristalino sintético com o metal. O metal pode ser introduzido no zeólito por uma troca de íons molhada, troca de estado sólido, impregnação ou precipitação. Em uma modalidade, depois da troca de íons de metal, parte ou todo o metal pode estar presente como um óxido de metal. O aluminossilicato cristalino sintético com metal trocado é então hidrotermicamente tratado. Observou-se que o metal-zeólito preparado desta maneira inesperadamente tem maior atividade para SCR, bem como maior estabilidade hidrotérmica de forma a manter e mesmo melhorar a atividade relativa a um catalisador não hidrotermicamente tratado. Em uma modalidade, o catalisador de zeólito com metal trocado hidrotermicamente tratado da presente invenção tem maior atividade a baixa temperatura para a redução de NO<sub>x</sub>, quando comparado com um catalisador que não foi tratado pelo processo de tratamento hidrotérmico da presente invenção. Em particular, o catalisador tem melhor atividade de redução de NO<sub>x</sub> a baixas temperaturas, quando comparado com um zeólito com metal trocado que não foi submetido ao tratamento hidrotérmico aqui revelado. Na forma aqui usada, "baixas temperaturas" significam temperaturas iguais ou inferiores a cerca de 350°C. Maior atividade de redução de NO<sub>x</sub> a temperaturas abaixo de cerca de 300°C, abaixo de cerca de 250°C, abaixo de cerca de 200°C, e abaixo de cerca de 150°C, são também exemplificadas. Em uma outra modalidade, o catalisador de zeólito com metal trocado hidrotermicamente tratado da presente invenção pode catalisar a conversão de mais de 50% dos gases NO<sub>x</sub> contaminantes em uma corrente de exaustão ou gás combustível 250°C ou menos. Também em uma outra modalidade, O catalisador de zeólito com metal trocado hidrotermicamente tratado da presente invenção pode catalisar a conversão de mais de 80% de gases de NO<sub>x</sub> contaminantes em uma corrente de exaustão ou gás combustível a temperaturas iguais ou inferiores a cerca de 300°C.

Aluminossilicatos cristalinos especialmente preferidos são aqueles com um diâmetro de poros na faixa de cerca de 3-14 angstroms e com

uma razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de cerca de 2-150. Por exemplo, faujasitas sintéticas, zeólito Y, com um diâmetro de poros de cerca de 7,4-9 angstroms e razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de cerca de 2-80 e 4-30 são preferidos. Também, adequados para a invenção são os zeólitos das famílias de faujasita cúbica (FAU), faujasita hexagonal EMT, intercrescimentos da faujasita cúbica (FAU) e faujasita hexagonal (EMT). Além do mais, outros materiais zeolíticos incluindo, mas sem limitações, Y ultraestável, ZSM-3, ZSM-20, CSZ-1, ECR-30, LZ-210, zeólito L, ferrierita, MCM-22 e ofretita são também adequados para a invenção.

De acordo com a presente invenção, um zeólito é primeiramente promovido com uma troca iônica metal por metal. Em geral, qualquer metal conhecido pode ser usado. Por exemplo, o zeólito da presente invenção pode ter tido troca iônica com íons de metais selecionados do grupo que consiste em vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu) e cério (Ce). Em uma modalidade, o uso de zeólito Y e cobre pode ser preferido. Entretanto, versados na técnica percebem que outros íons de metais e outros zeólitos, descritos anteriormente, podem ser usados no lugar de cobre e do zeólito Y.

O primeiro recurso característico do catalisador de redução para óxidos de nitrogênio de acordo com a presente invenção é que o aluminossilicato cristalino pode ser tratado de maneira a reduzir a quantidade de metal alcalino no zeólito de maneira a melhorar ainda mais a troca de íons com o metal, por exemplo, cobre. Assim, inicialmente, o zeólito formado pode ser tratado ácido ou tratado sob troca de cátions de amônio para reduzir o nível de sódio do zeólito por métodos bem conhecidos na tecnologia. Especificamente, o metal alcalino, a saber, sódio, no aluminossilicato cristalino é reduzido durante a troca ácida ou de amônio a um nível no geral menor que 5% em peso. Todos os níveis de sódio são reportados com base em óxido de metal. Níveis de sódio de menos de 3% em peso no zeólito de aluminossilicato cristalino são usados para melhorar a troca de cátions subsequente com íons de metais, por exemplo, íons de cobre. Em uma

modalidade, níveis de sódio superiores a 0,4% em peso podem ser preferidos. Em uma outra modalidade, níveis de sódio inferiores a 0,4% em peso podem ser preferidos para durabilidade a alta temperatura ( $> 700^{\circ}\text{C}$ ) do catalisador. A troca de íons para carregar cobre no zeólito pode ser feita colocando-se em

5 contato o zeólito com uma solução aquosa contendo um íon de cobre. Em geral, qualquer sal de cobre pode ser usado para prover o íon de cobre, incluindo nitrato de cobre, acetato de cobre, sulfato de cobre, etc. Acredita-se que o controle do pH da solução de troca seja benéfica para a maior atividade e estabilidade que é observada no catalisador completado. Um pH muito ácido

10 ( $<2,5$ ) pode resultar em significativa desaluminização da rede zeolítica, ao passo que um pH muito alto ( $>5$ ) limita a solubilidade de cátions  $\text{Cu}^{2+}$ . Pelo uso de um zeólito de baixo sódio, e ajuste do teor de sólidos do zeólito na solução de troca, o pH da solução pode ser controlado. Se o teor de sódio do zeólito for elevado, a adição de ácido pode ser necessária para reduzir o pH.

15 Um pH inferior a 5,0 pode ser facilmente obtido ajustando-se a concentração de sólidos do zeólito na solução de troca. pHs de solução de troca de cerca de 2,0 a cerca de 3,5, de cerca de 2,5 a cerca de 3,5, e de cerca de 3,0 a cerca de 3,5 são também exemplificados.

Na troca de íons, um aluminossilicato com um baixo teor de

20 sódio desejado é imerso em uma solução aquosa agitada contendo o sal de cobre. O contato do zeólito com a solução de troca é em geral mantida por cerca de 0,5 a 2 horas. A concentração do cátion de cobre na solução aquosa, tempo de contato e quantidade de aluminossilicato usado para a troca de íons são selecionados de maneira tal que o carregamento de cobre no zeólito seja

25 pelo menos 1,0% em peso. Carregamentos de cobre superiores a 3,5% em peso, de cerca de 4,0 a cerca de 14,0% em peso, e de cerca de 4,0 a cerca de 6,0% em peso, com base no peso do zeólito com troca de cátions são também exemplificados. Todos os carregamentos de cobre são expressos como % em peso do óxido de metal em uma base livre volátil. A troca de cobre pode

30 ocorrer em uma etapa ou em múltiplas etapas nas quais o zeólito é trocado em solução, lavado, seco e novamente formando em uma pasta na solução de

troca contendo cobre. Em uma outra modalidade, uma ou mais calcinações podem ser realizadas entre trocas de íons de metais para melhorar a eficiência de troca de íons. Por exemplo, após as trocas de metal, o zeólito pode ser calcinado de cerca de 300-800°C por 1 a 20 horas, antes de uma etapa de troca de íons subsequente, ou segunda etapa. Adicionalmente, acredita-se sódio seja um cátion móvel e que possa melhorar adversamente a desaluminização durante o tratamento hidrotérmico. A remoção significativa de sítios de alumínio da estrutura zeolítica pode reduzir adversamente o carregamento de cobre nele com conseqüente perda na integridade estrutural e atividade SCR. Entretanto, baixo teor de cobre é importante em virtude de poder aumentar a estabilidade térmica de zeólito. Esta invenção é exclusiva em virtude de permitir níveis de alumínio da rede relativamente altos, baixo teor de sódio, alta capacidade de troca e alta estabilidade hidrotérmica. Dessa maneira, teores de sódio depois da troca de cobre em geral devem ser menores que 3,0% em peso de sódio. Níveis de sódio menores que 2,4% em peso, menores que 1,0% em peso e menores que 0,4% em peso são também exemplificados. Todos os níveis de sódio são expressos como % em peso de Na<sub>2</sub>O em uma base livre volátil. A minimização de sódio resulta em um menor nível de desaluminização durante o envelhecimento, e assim resulta em uma minimização da desativação por causa do envelhecimento do catalisador.

O aluminossilicato com troca de íon com cobre é lavado para remover íons de cobre em excesso que não são trocados com o zeólito e em seguida seco a baixa temperatura de menos de 100°C. Subseqüente à secagem, o Cu-zeólito é calcinado em ar a uma temperatura na faixa de cerca de 300-850°C, preferivelmente cerca de 350-600°C por 1 a 20 horas.

De forma importante, depois da calcinação, o Cu-zeólito, tal como Cu-Y, é hidrotermicamente tratado. O tratamento hidrotérmico tem mostrado resultar na migração do alumínio e cobre associado para a superfície do zeólito. Esta migração para a superfície do zeólito pode ser responsável pela continuidade da atividade do catalisador, mesmo sob condições hidrotérmicas de SCR. A temperatura de tratamento de vapor é pelo menos

540°C, com faixas de temperatura de cerca de 540 a cerca de 1.000°C, e de 700 – 800°C sendo exemplificadas. A concentração de vapor normalmente no ar pode variar de cerca de 1% a cerca de 100%, tipicamente de cerca de 5% a cerca de 50% de vapor, com 10% de vapor também exemplificada, o restante sendo ar. Em uma outra modalidade, o tratamento hidrotérmico compreende pelo menos cerca de 10% de vapor, pelo menos 15% de vapor, pelo menos cerca de 20% de vapor, ou pelo menos cerca de 25% de vapor. A formação de vapor é preferivelmente conduzida à pressão atmosférica. A duração do tratamento hidrotérmico será, em geral, de cerca de 5 minutos a cerca de 250 horas. O tratamento hidrotérmico nas condições apresentadas está também exemplificado nas durações de pelo menos 1 hora, mais de 2 horas, mais de 5 horas e mais de 10 horas. Tratamentos hidrotérmicos de cerca de 1 hora a cerca de 50 horas, de cerca de 2 horas a cerca de 20 horas e de cerca de 2 horas a cerca de 10 horas são também exemplificados.

Verificou-se que o tratamento hidrotérmico da presente invenção resulta na produção ou formação de alumínio extra-estrutura e migração desse alumínio extra-estrutura dentro da estrutura do cristal de zeólito. Alumínio extra-estrutura é definido como alumínio que não é uma parte integral da estrutura zeolítica tetraédrica (isto é, não tem estrutura). Alumínio extra-estrutura pode residir nos poros de zeólito ou na superfície externa do cristal zeolítico. Na forma aqui usada, a "superfície externa" do cristal zeolítico significa em 20 a 100 nm da superfície externa do cristal. Alumínio extra-estrutura foi reportado como bloqueador da microporosidade do zeólito e com poder de ocultar sítios de metal ativo. Assim, é uma importante descoberta da presente invenção que, quando o zeólito com metal trocado é tratado hidrotermicamente de acordo com a presente invenção, o alumínio extra-estrutura resultante formado migra dos poros de zeólito para a superfície externa do zeólito. Em uma modalidade, uma porção principal do alumínio extra-estrutura é removida dos poros. Na forma aqui usada, "uma porção principal" removida dos poros significa que mais de 65% do alumínio total são removidos dos poros zeolíticos. Em uma outra modalidade, menos

de 7,5% em peso do alumínio extra-estrutura total residem nos poros. Também em uma outra modalidade, menos de 35% do alumínio total residem nos poros do zeólito. Além disso, descobriu-se que a calcinação do zeólito promovido por metal da presente invenção ajuda promover migração do  
5 alumínio extra-estrutura para a superfície externa do cristal de zeólito. Além da migração do alumínio extra-estrutura, a migração do metal com íons trocados podem também ser observada. Em uma modalidade, carregamento de metal (por exemplo, cobre) na superfície externa do zeólito pode ser de cerca de 1% em peso a cerca de 10,0% em peso, expresso como o óxido de  
10 metal e baseado no peso total do zeólito com metal trocado. Carregamentos de metal na superfície externa de cerca de 1% em peso a cerca de 5% em peso, expressos como o óxido de metal, são também exemplificados.

A localização de alumínio no zeólito pode ser avaliada por meio de uma combinação de técnicas. Dados de célula unitária, obtidos por  
15 difração de raios-X, podem ser usados para definir a quantidade de alumínio que é parte da estrutura do zeólito. A quantidade de alumínio extra-estrutura pode então ser calculada quando esta informação é combinada com análise química geral. Ver, por exemplo, tabela 1 do exemplo 6. A diferenciação da localização de alumínio extra-estrutura pode ser feita com a adição de uma  
20 técnica de sensibilidade superficial que reflete a remoção de alumínio extra-estrutura nos poros de zeólito para a superfície externa. A composição superficial de zeólito Y desaluminizado pode ser estudada por espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) para fornecer uma estimativa do aumento no alumínio superficial. Embora XPS possa geralmente ver a composição geral  
25 do material estudado, ela pode ser usada para rastrear o enriquecimento superficial de alumínio causado pela migração de alumínio para fora dos poros de zeólito quando comparado com o teor de alumínio da estrutura. Em decorrência disto, qualquer mudança líquida na superfície pode ser usada para quantificar a quantidade de alumínio extra-estrutura que ainda reside nos  
30 poros. Esta técnica pode ser usada quando métodos de desaluminização resultam em enriquecimento superficial, mas não pode ser usada para

métodos que removem completamente o alumínio extra-estrutura do zeólito. Um exemplo desta situação seria a extração ácida de alumínio pela solubilização de alumínio extra-estrutura. Nesta situação, uma comparação de célula unitária com análise química pode ser bastante para determinar a

5 quantidade máxima de alumínio extra-estrutura que reside nos poros.

Uma outra característica associada com a remoção de alumínio extra-estrutura dos poros para a superfície externa é mesoporosidade. Zeólitos sinterizados têm estruturas de microporos que são uma característica de sua estrutura de zeólito. Por exemplo, zeólito Y tem um microporo de anel

10 de 12 membros que tem  $\sim 0,74$  nm de diâmetro. Mesoporosidade pode ser introduzida em materiais zeolíticos por meio de diferentes tratamentos que extraem alumínio da estrutura e dos microporos e, eventualmente, resulta em mesoporosidade pelo colapso estrutural. Um material mesoporoso é um material que contém poros com diâmetros entre 2 e 50 nm e com um volume

15 de poros de pelo menos  $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$  (referido aqui como mesoporos). Um volume de mesoporo de cerca de  $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$  a cerca de  $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$  é também exemplificado. Alumínio extraído do reticulado do zeólito causa um eventual colapso parcial da estrutura por meio do qual alumínio extra-estrutura pode migrar mais facilmente para a superfície externa.

20 Em uma outra modalidade, o zeólito pode ser tratado antes da troca de íons de metal para desaluminizar o zeólito. Em geral, qualquer método conhecido de desaluminização pode ser usado. Por exemplo, o zeólito pode ser desaluminizado por métodos conhecidos de desaluminização ácida, tais como desaluminização química tal como tratamento como  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,

25 desaluminização com vapor, ou por extração de alumínio extra-estrutura com um agente complexante, tal como ácido etilenodiaminoetetracético (EDTA). Esses tratamentos podem também resultar na produção de alumínio extra-estrutura que pode bloquear os poros e assim os sítios ativos de metal do zeólito.

30 Os aluminossilicatos cristalinos de acordo com a presente invenção podem ser incorporados com cerca de 1-30% em peso de pelo

menos um outro material refratário, isto é, óxido inorgânico tais como alumina, magnésia, titânia, zircônia, háfnia, sílica ou terra diatomácea. Na preparação de produtos catalisadores moldados, um aglutinante tais como sois de alumina ou sílica pode ser adicionado em uma quantidade adequada tal como cerca de 2-40% em peso.

O Cu-zeólito pode ser depositado ou revestido em um substrato, tal como um carreador monolítico sólido, por métodos conhecidos na tecnologia e usados para tratar uma corrente de gás de exaustão contendo NOx. É normalmente mais conveniente aplicar o Cu-zeólito como um filme delgado ou revestimento depositado em um material carreador inerte que fornece um suporte estrutural para o catalisador. O material carreador inerte pode ser qualquer material refratário, tais como materiais cerâmicos ou metálicos. Alternativamente, como é de conhecimento na tecnologia, o catalisador pode ser provido na forma de pelotas ou contas dispostas em um tubo passante para fornecer um leito catalítico através do qual gases de exaustão passam. Para empregar o catalisador da presente invenção na redução de óxidos de nitrogênio contidos no gás de exaustão, pelotas ou contas podem ser adotadas em qualquer forma, tais como cilíndrica, esférica, ou em forma de anel de Rashig com uma grande superfície de contato na qual o fluxo de gás é fácil. Ainda em outras modalidades, o catalisador pode ser extrusado ou de outra forma fabricado na forma monolítica e disposto na corrente de gás de exaustão.

A quantidade de catalisador usada para SCR pode variar com base em fatores incluindo a composição específica do gás de exaustão, o zeólito específico e a combinação de aglutinante e concentrações, nas condições do vapor contendo o NOx e similares. Tipicamente, uma composição de catalisador de Cu-zeólito é na forma de uma lama aquosa com 5 a 50, preferivelmente 10 a 40 por cento em peso de sólidos, para uso para revestir um monolito, tal como uma colméia. O monolito resultante preferivelmente é revestido com a composição de catalisador e preferivelmente tem de 0,3 a 5,0 g/pol<sup>3</sup> (5 a 83,3 g/dm<sup>3</sup>) e, preferivelmente,

1,5 a 3,0 g/pol<sup>3</sup> (25,0 a 50,0 g/dm<sup>3</sup>) de revestimento com base na quantidade de composto de catalisador de zeólito.

O catalisador da presente invenção apresenta um efeito notável na remoção de óxidos de nitrogênio de um gás combustível de uma fonte estacionária tal como uma caldeira ou similares e de fontes móveis tais como veículos motorizados e, em particular, veículos acionados por motores diesel. Mais particularmente, óxidos de nitrogênio podem ser reduzidos seletivamente misturando-se a exaustão do motor ou gás combustível contendo óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e oxigênio com amônia e em seguida colocando a mistura gasosa resultante em contato com o catalisador da invenção.

A redução de óxidos de nitrogênio com amônia compreende conversão de nitrogênio em nitrogênio inofensivo, mostrado pelas equações (1), (2) e (3) anteriores.

O catalisador da presente invenção pode ser usado juntamente com qualquer agente redutor que decompõe em amônia, tal como uréia, uma vez que o agente redutor particularmente preferido é amônia.

A quantidade de amônia a ser adicionada como agente redutor no gás de exaustão deve ser mais de cerca de 0,7 vez a quantidade estequiométrica necessária para reduzir óxidos de nitrogênio em nitrogênio completamente inofensivo. No caso em que uma grande parte dos óxidos de nitrogênio é monóxido de nitrogênio (NO), cerca de 1,0 mol de amônia é necessário por mol de óxido de nitrogênio.

Teoricamente, seria desejável no processo SCR fornecer amônia em excesso da quantidade estequiométrica exigida para reagir completamente com os óxidos de nitrogênio presentes, tanto para favorecer a ativação da reação até o término quanto para ajudar superar mistura adequada de amônia na corrente gasosa. Entretanto, na prática, um excesso significativo de amônia em relação à quantidade estequiométrica normalmente não é provida em virtude da descarga de amônia não reagida do catalisador em si gerar um problema de poluição do ar. Tal descarga de amônia não reagida

pode ocorrer mesmo em casos em que amônia está presente somente em uma quantidade estequiométrica ou subestequiométrica, em decorrência de reação incompleta e/ou fraca mistura da amônia na corrente gasosa. Canais de alta concentração de amônia são formados na corrente gasosa pela fraca mistura e são de particular preocupação quando se utilizam catalisadores compreendendo carreadores tipo colméia monolíticos compreendendo corpos refratários com uma pluralidade de caminhos de fluxo de gás finos paralelos que estendem-se através deles, em virtude de, ao contrário do caso com leitos de catalisadores particulados, não há oportunidade para mistura de gás entre canais. Portanto, é também desejável que o catalisador empregado para catalisar a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio seja efetiva para catalisar a reação de oxigênio e amônia, a fim de oxidar amônia em excesso ou não reagida em  $N_2$  e  $H_2O$ .

Em geral, a mistura gasosa da quantidade de gás de exaustão contendo óxido de nitrogênio e agente redutor é posto em com o catalisador, por exemplo, como um leito fixo ou monolito revestido, nas condições de reação incluindo uma temperatura de cerca de  $150^{\circ}C$  a  $650^{\circ}C$ , preferivelmente cerca de  $250^{\circ}C$  a  $500^{\circ}C$ , e uma velocidade espacial de gás de cerca de 2.000 – 100.000 V/H/V, preferivelmente cerca de 10.000 – 60.000, e mais preferivelmente cerca de 15.000 a 45.000 V/H/V. Assim, a invenção fornece um catalisador inédito para redução de óxidos de nitrogênio na presença de oxigênio e o método para sua preparação. Comparado com catalisadores convencionais, o catalisador da invenção apresenta excelente atividade e seletividade e manutenção da atividade sob condições de envelhecimento a  $800^{\circ}C$  de SCR, quando usado em um sistema de exaustão que exige regeneração ativa de um filtro de fuligem.

A presente invenção será ilustrada por meio de exemplos.

#### EXEMPLO 1

Catalisador A. Síntese de Zeólito Y de cobre. Uma forma de amônio de um Y baixo sódio ( $Na_2^{\circ} < 2,4\%$  em peso) foi promovido com cobre da seguinte maneira:

A. 507,3 g de zeólito Y foram adicionadas a 2.523,77 g de uma solução aquosa de sulfato de cobre (II) penta-hidratado contendo 0,24% em peso de Cu (Cu 0,04 M), com agitação para suspender os sólidos e dispersar os aglomerados em um béquer Pyrex de 4 litros.

5 B. Com continuidade da agitação, a pasta da Etapa A foi aquecida a 80°C, por uma hora, e em seguida resfriada. pH da solução não foi ajustado, mas ficou entre 2,75 e 3,5 durante toda a reação.

10 C. O pasta resfriada da Etapa B foi filtrada a vácuo para separar os sólidos do líquido, e os sólidos foram lavados com um volume de água deionizada igual ao volume do líquido separado.

D. O pó da Etapa C foi seco por 4 horas a 90°C ao ar para dar um pó de zeólito Y promovido por cobre (CuY).

15 E. O CuY da Etapa D foi novamente empastado (com agitação contínua) na mesma solução de cobre da Etapa A antes de a Etapa B a D ter sido realizada novamente para um total de 5 trocas. O pH de cada troca ficou entre 2,75 e 3,5 durante cada reação.

F. Após a troca final, o pó foi seco por dezesseis horas a 90°C ao ar para dar um pó de zeólito Y promovido por cobre (CuY).

20 G. O CuY da Etapa F foi em seguida calcinado por 16 horas a 640°C. A análise química mostrou que o pó de CuY continha 4,89% em peso de Cu (expresso como o óxido de metal com base sem voláteis) e 0,41% em peso de Na<sub>2</sub>O.

25 H. O CuY calcinado foi subsequêntemente tratado hidrotermicamente a 800°C por 50 horas com 10% de vapor em ar e designado Catalisador A.

### EXEMPLO 2

Catalisador B. Síntese de Zeólito Y de cobre. Uma forma de amônio de um Y baixo sódio (Na<sub>2</sub>O < 0,2% em peso) foi promovida com cobre da seguinte maneira:

30 A. 4,375 kg de zeólito Y foram adicionados a 33,5 kg de uma solução aquosa de sulfato de cobre (II) penta-hidratado contendo 1%

em peso de Cu (Cu 0,16 M), com agitação para suspender os sólidos e dispersar os aglomerados em um béquer Pyrex de 4 litros.

5 B. Com continuidade da agitação, a pasta da Etapa A foi aquecida a 80°C, por uma hora, e em seguida resfriada. O pH da solução não foi ajustado, mas ficou entre 3 e 4 durante toda a reação.

C. A pasta resfriada da Etapa B foi filtrada a vácuo para separar os sólidos do líquido, e os sólidos foram lavados com um volume de água deionizada igual ao volume do líquido separado.

10 D. O pó da Etapa C foi seco por 4 horas a 90°C ao ar para dar um pó de zeólito Y promovido por cobre (CuY).

E. O CuY da Etapa D foi novamente empastado (com agitação contínua) na mesma solução de cobre as Etapa A antes de a Etapa B a D ter sido realizada novamente para um total de 2 trocas por 1 hora cada. O pH de cada troca ficou entre 3 e 4 durante toda a reação.

15 F. Após a troca final, o pó foi seco por dezesseis horas a 90°C ao ar para dar um pó de zeólito Y promovido por cobre (CuY).

20 G. O CuY da Etapa F foi em seguida calcinado por 16 horas a 640°C. A análise química mostrou que o pó de CuY continha 4,75% em peso de Cu (expresso como o óxido de metal com base sem voláteis) e 0,1% em peso de Na<sub>2</sub>O.

H. O CuY calcinado foi subseqüentemente tratado hidrotermicamente a 800°C por 50 horas com 10% de vapor em ar e designado Catalisador B.

### EXEMPLO 3

25 Os catalisadores de zeólito de cobre dos Exemplos 1 e 2 foram usados para revestir colméias em uma quantidade de cerca de 2,5 g/pol<sup>3</sup> (33,3 – 41,7 g/dm<sup>3</sup>). Os catalisadores foram em seguida testados pela redução de NO<sub>x</sub> de SCR de NH<sub>3</sub> em um reator de laboratório. O gás de alimentação continha 500 ppm NO<sub>x</sub> adicionados como NO; 500 ppm NH<sub>3</sub>;  
30 5% em volume de água e 10% em volume O<sub>2</sub> em nitrogênio. Velocidade espacial como GHSV foi 80.000 h<sup>-1</sup>. A figura 1 indica a importância do

teor de sódio na estabilidade hidrotérmica de um catalisador de Zeólito Y de cobre onde baixos níveis de sódio resultaram em maior eficiência de redução de NO<sub>x</sub> depois do envelhecimento hidrotérmico. Ambos catalisadores frescos tiveram têm carregamentos de cobre similares (~4,8% em peso de CuO) e teores de alumínio extra-estrutura similares, mas diferem no teor de sódio.

#### EXEMPLO 4

Catalisador C. Síntese de Zeólito Y de cobre. Uma forma de amônio de um Y baixo sódio ( $\text{Na}_2\text{O} < 0,2\%$  em peso) foi promovido com cobre da seguinte maneira:

A. 609.9 g de zeólito Y foram adicionadas a 2.531,7 g de uma solução aquosa de sulfato de cobre (II) penta-hidratado contendo 0,3% em peso de Cu ( $\text{Cu } 0,05 \text{ M}$ ), com agitação para suspender os sólidos e dispersar os aglomerados em um béquer Pyrex de 4 litros.

B. Com continuidade da agitação, a pasta da Etapa A foi aquecida a 80°C, por uma hora, e em seguida resfriada. pH da solução não foi ajustado, mas ficou entre 2,75 e 3,5 durante toda a reação.

C. A pasta resfriada da Etapa B foi filtrada a vácuo para separar os sólidos do líquido, e os sólidos foram lavados com um volume de água deionizada igual ao volume do líquido separado.

D. O pó da Etapa C foi seco por 4 horas a 90°C ao ar para dar um pó de zeólito Y promovido por cobre (CuY).

E. O CuY da Etapa D foi novamente empastado (com agitação contínua) na mesma solução de cobre as Etapa A antes de a Etapa B a D ter sido realizada novamente para um total de 5 trocas por 1 hora cada. O pH de cada troca ficou entre 2,75 e 3,5 durante cada reação.

F. Após a troca final, o pó foi seco por dezesseis horas a 90°C ao ar para dar um pó de zeólito Y promovido por cobre (CuY).

G. O CaY da Etapa F foi em seguida calcinado por 16 horas a 640°C. A análise química mostrou que o pó de CuY continha 4.4% em peso de Cu (expresso como o óxido de metal com base sem voláteis) e

0,1% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

H. O CuY calcinado foi subseqüentemente tratado hidrotermicamente a  $800^\circ\text{C}$  por 50 horas com 10% de vapor em ar e designado Catalisador C.

## 5 EXEMPLO 5

Catalisador D. Síntese de Zeólito Y de cobre. Uma forma de amônio de um Y baixo sódio ( $\text{Na}_2\text{O} < 0,2\%$  em peso) foi promovido com cobre da seguinte maneira:

10 A. 12,6 kg de zeólito Y foram adicionados a 93,65 kg de uma solução aquosa de sulfato de cobre (II) penta-hidratado contendo 1% em peso de Cu ( $\text{Cu } 0,16 \text{ M}$ ), com agitação para suspender os sólidos e dispersar os aglomerados em um reator de 150 litros.

15 B. Com continuidade da agitação, a pasta da Etapa A foi aquecida a  $80^\circ\text{C}$ , por uma hora, e em seguida resfriada. pH da solução não foi ajustado, mas ficou entre 3 e 3,5 durante toda a reação.

C. A pasta resfriada da Etapa B foi filtrada em uma prensa de filtro para separar os sólidos do líquido, e os sólidos foram lavados com um volume de água deionizada igual ao volume do líquido separado.

20 D. O pó da Etapa C foi seco por 4 horas a  $90^\circ\text{C}$  ao ar para dar um pó de zeólito Y promovido por cobre (CuY).

E. O CuY da Etapa D foi novamente empastado (com agitação contínua) na mesma solução de cobre as Etapa A antes de a Etapa B a D ter sido realizada novamente para um total de 2 trocas. O pH da segunda troca ficou entre 3 e 3,5 durante cada reação.

25 F. Após a troca final, o pó foi seco por dezesseis horas a  $90^\circ\text{C}$  ao ar para dar um pó de zeólito Y promovido por cobre (CuY).

30 G. O CuY da Etapa F foi em seguida calcinado por 16 horas a  $640^\circ\text{C}$ . A análise química mostrou que o pó de CuY continha 4,3% em peso de Cu (expresso como o óxido de metal com base sem voláteis) e 0,1% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

H. O CuY calcinado foi subseqüentemente tratado

hidrotermicamente a 800°C por 50 horas com 10% de vapor em ar e designado Catalisador D.

### EXEMPLO 6

Os catalisadores de zeólito de cobre dos Exemplos 4 e 5 foram usados para revestir colméias em uma quantidade de cerca de 2-2,5 g/pol<sup>3</sup> (33,3 – 41,7 g/dm<sup>3</sup>) Os catalisadores foram em seguida testados por Redução de NOx de SCR de NH<sub>3</sub> em um reator de laboratório. O gás de alimentação continha 500 ppm NOx adicionados como NO; 500 ppm NH<sub>3</sub>; 5% em volume de água e 10% em volume de O<sub>2</sub> em nitrogênio. Velocidade espacial como GHSV foi 80.000 horas. A figura 2 indica a importância da remoção de alumínio extra-estrutura dos poros zeolíticos. Sem a remoção de alumínio extra-estrutura observamos desativação do catalisador no envelhecimento por vapor, ao passo que observamos melhoria do desempenho catalítico quando alumínio extra-estrutura é removido dos poros zeolíticos. Os dados gerados dos Exemplos 7 e 8 foram usados para quantificar níveis indesejados de alumínio extra-estrutura residente nos poros de zeólito. A Tabela 1 mostra dados de difração de raios-X (XRD) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) mostrando os limites no alumínio extra-estrutura para estabilidade hidrotérmica dos catalisadores.

Zeólito Y tem uma composição química de Na<sub>56</sub>Al<sub>56</sub>Si<sub>134</sub>O<sub>384</sub> onde todo o alumínio é parte da estrutura zeolítica. Isto fornece uma estrutura Al/Si de 0,42. O teor de alumínio da estrutura para todos os outros materiais NH<sub>4</sub> é calculado pela célula unitária usando o método revelado em "Determination of framework aluminum content in zeolites X, Y, and dealuminated Y using unit cell size", George T. Kerr, *Zeolites*, 1989, vol. 9, pp. 350-351 (July 1989), que está aqui incorporado pela referência, onde FAL = 112,4\* (célula unitária-24,233), onde FAL é o alumínio da estrutura por célula unitária.

Agora podemos calcular quanto AUSi é atribuído ao alumínio extra-estrutura (EFA) pelo seguinte relacionamento: EFA = (valor da célula unitária Al/Si para valor da célula unitária NaY-Al/Si para o

material estudado).

A partir de uma comparação do desempenho desativado em função do melhor desempenho em nossos produtos CuY de baixo Na, fica aparente que um XPS  $\text{Al/Si} > 0,5$  fornece um material com maior estabilidade hidrotérmica. Esta razão XPS  $\text{Al/Si}$  é igual ou menor que 65% do alumínio fora da estrutura estarem nos poros. Este valor também é igual a  $< 7,5\%$  em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que não na estrutura residindo nos poros.

Assim, XPS pode ser usado para descrever atributos para materiais CuY baixo sódio preparados pelos métodos que resultam no enriquecimento de Al na superfície de cristais de zeólito tal como o tratamento hidrotérmico atualmente revelado. Métodos que removem o EFA completamente do zeólito não podem usar XPS para determinação quantitativa de alumínio extra-estrutura que permanece nos microporos do zeólito. Portanto, esses materiais serão caracterizados por uma combinação de dados de célula unitária com análise química. A quantidade de EFTA  $< 7,5\%$  em peso apresentada pelo nosso exemplo de XPS na Tabela 1 pode ser necessária para maior estabilidade e conseqüentemente melhor desempenho mediante envelhecimento por vapor.

Tabela 1 - difração de raios-X (XRD) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) dados mostrando os limites no alumínio extra-estrutura para estabilidade hidrotérmica de os catalisadores

| Material                  | Célula unitária | Al célula unitária de XRD ou análise química | Al por de EFA XRD | Si por célula unitária | célula unitária de estrutura Al/Si | XPS de Al/Si | número de EFAs por célula unitária fora dos poros | % de Al total fora dos poros | % em peso de EFA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nos poros |
|---------------------------|-----------------|----------------------------------------------|-------------------|------------------------|------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|
| NaY                       |                 | 56,00                                        | 0,00              | 134,00                 | 0,42                               | 0,42         | 0,00                                              | 0,00                         | 0,00                                                   |
| Catalisador fresco C      | 24,43           | 22,14                                        | 33,86             | 134,00                 | 0,17                               | 0,75         | 44,62                                             | 79,68                        | 0,00                                                   |
| Catalisador envelhecido C | 24,34           | 12,03                                        | 43,97             | 134,00                 | 0,09                               | 0,67         | 46,35                                             | 82,77                        | 3,12                                                   |
| Catalisador fresco D      | 24,46           | 25,51                                        | 30,49             | 134,00                 | 0,19                               | 0,36         | 16,62                                             | 29,68                        | 10,37                                                  |
| Catalisador envelhecido D | 24,34           | 12,03                                        | 43,97             | 134,00                 | 0,09                               | 0,46         | 34,25                                             | 61,17                        | 8,52                                                   |
| limites                   | 24,34           | 12,03                                        | 43,97             | 134,00                 | 0,09                               | 0,50         | 36,65                                             | 65,44                        | 7,45                                                   |

Se XPS Al/ Si for maior que 0,5, então mais que 65% do alumínio total residem fora dos poros, ou menos que 7,5% em peso de EFA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) residem nos poros. Este último valor pode ser usado como um limite máximo para qualquer tratamento que remove EFA do zeólito sem enriquecimento superficial (isto é, menos que 7,5% em peso de EFA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )).

#### EXEMPLO 7

Pré-tratamento hidrotérmico de zeólito Y. Desaluminização hidrotérmica de Y baixo sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$  0,2% em peso) para remover alumínio extra-estrutura dos microporos. Este método produziu uma amostra com XPS  $\text{AUSi} = 0,58$  e EFA calculado em 5% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A. 2 kg de zeólito Y baixo sódio foi foram tratados com vapor a  $760^\circ\text{C}$  em 40% de vapor por 4 horas. Isto foi realizado em um grande reator de tubo vertical de vapor.

B. A amostra resfriada foi em seguida recuperada do reator.

#### EXEMPLO 8

Pré-tratamento de zeólito Y por lixiviação ácida. Desaluminização por lixiviação ácida de Y baixo sódio ( $\text{Na}_2\text{O} < 0,2\%$  em peso) para remover alumínio extra-estrutura.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bruta da análise química foi 22,72% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com base sem voláteis. Célula unitária de 24,53 Å definiu o teor de alumínio da estrutura em 14,8% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com base sem voláteis. Este método produziu uma amostra com EFA calculado em 2,08% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que é menos que o limite superior definido pelos exemplos de XPS.

A. 310 g de Y baixo sódio foram adicionados a 3,1 L de água deionizada. Com continuidade da agitação, a pasta da Etapa A foi aquecida a  $80^\circ\text{C}$ .

B. Ácido clorídrico concentrado foi adicionado para ajustar o pH em 2,5. O pH foi mantido entre 2,5 e 2,8 por 1 hora pela adição de ácido clorídrico.

C. A pasta foi filtrada a vácuo para separar os sólidos do

líquido, e os sólidos foram lavados com um volume de água deionizada igual ao volume do líquido separado.

D. O pó da Etapa C foi seco por 4 horas a 90°C ao ar.

E. O pó da Etapa D foi novamente empastado (com agitação contínua) na mesma água deionizada as Etapa A antes de as Etapas B a E terem sido realizadas novamente. O pH foi controlado para ficar entre 2,5 e 2,8 durante toda a reação.

### EXEMPLO 9

Pré-tratamento por lixiviação ácida de zeólito Y.

Desaluminização por lixiviação ácida à temperatura ambiente de Y baixo sódio ( $\text{Na}_2\text{O} < 0,2\%$  em peso) para remover alumínio extra-estrutura.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bruto da análise química foi 22,72% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com base sem voláteis. Célula unitária de 24,53 Å definiu o teor de alumínio da estrutura em 14,8% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com base sem voláteis. Este método produziu uma amostra com EFA calculado em 2,08% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que é menos que o limite superior definido pelos exemplos de XPS.

A. 310 g de Y baixo sódio foram adicionadas a 3,1 L água deionizada.

B. Com continuidade da agitação, ácido clorídrico concentrado foi adicionado para ajustar o pH em 2,5. O pH foi mantido entre 2,5 e 2,8 por 24 horas pela adição de ácido clorídrico.

C. A pasta foi filtrada a vácuo para separar os sólidos do líquido, e os sólidos foram lavados com um volume de água deionizada igual ao volume do líquido separado.

D. O pó da Etapa C foi seco por 4 horas a 90°C ao ar.

E. O pó da Etapa D foi novamente empastado (com agitação contínua) na mesma água deionizada da Etapa A antes de as Etapas B a E terem sido realizadas novamente. O pH foi controlado para ficar entre 2,5 e 2,8 durante toda a reação.

Os Exemplos 7-9 demonstram métodos pelos quais alumínio

extra-estrutura foi removido dos microporos de zeólito. No exemplo 7, o alumínio extra-estrutura foi removido da microporosidade para a superfície externa do cristal de zeólito. Por outro lado, nos exemplos 8 e 9, as espécies de alumínio extra-estrutura foram completamente removidas do zeólito como uma forma solúvel.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar um catalisador de zeólito promovido por metal para redução catalítica seletiva de NO<sub>x</sub>, caracterizado pelo fato de que a dita síntese catalítica compreende a etapa de:

- 5                   a. realizar troca iônica do dito metal no zeólito;  
                    b. subsequente, tratar o dito zeólito com metal trocado com um tratamento hidrotérmico; e

                    em que o dito catalisador tem maior atividade de redução de NO<sub>x</sub> em redução catalítica seletiva, comparado com catalisadores de zeólito com metal trocado não tratados pela etapa b.

10

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito zeólito é selecionado do grupo que consiste em zeólito Y, faujasitas, Y ultraestável, ZSM-3, ZSM-20, CSZ-1, ECR-30, LZ-210, zeólito L, ferrierita, MCM-22 e ofretita, e em que o dito metal é selecionado do grupo que consiste em íons de metal de vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e cério.

15

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita troca de íons de metal é em uma solução de troca aquosa com um pH de cerca de 2,5 a cerca de 3,5.

20                   4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito zeólito com metal trocado é tratado hidrotermicamente a uma temperatura de cerca de 540°C a cerca de 1000°C, com uma concentração de vapor de cerca de 5 a cerca de 100%, por cerca de 5 minutos a cerca de 250 horas.

25                   5. Catalisador de zeólito de aluminossilicato contendo cobre, caracterizado pelo fato de que é formado pelo método como definido na reivindicação 1.

6. Catalisador de zeólito hidrotermicamente estável para redução seletiva de óxidos de nitrogênio, o dito catalisador compreendendo um catalisador de zeólito promovido por metal, caracterizado pelo fato de que o dito zeólito promovido por metal foi tratado para formar alumínio

30

extra-estrutura e em que uma porção principal do dito alumínio extra-estrutura é removido dos poros zeolíticos.

5 7. Catalisador de zeólito de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que menos que 65% em peso do alumínio total reside nos poros zeolíticos.

8. Catalisador de zeólito promovido por metal de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o dito zeólito é um zeólito Y e o dito metal é cobre.

10 9. Catalisador de zeólito promovido por metal de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o zeólito contém mesoporos com um diâmetro de 2 a 50 nm e os ditos mesoporos têm um volume de poros de pelo menos  $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

15 10. Método para reduzir NOx em uma corrente de gás de exaustão ou gás combustível com amônia e oxigênio por redução catalítica seletiva, caracterizado pelo fato de que compreende colocar a dita corrente de gás de exaustão ou gás combustível em contato com o catalisador de zeólito promovido por metal como definido na reivindicação 1 ou reivindicação 6.

Fig. 1

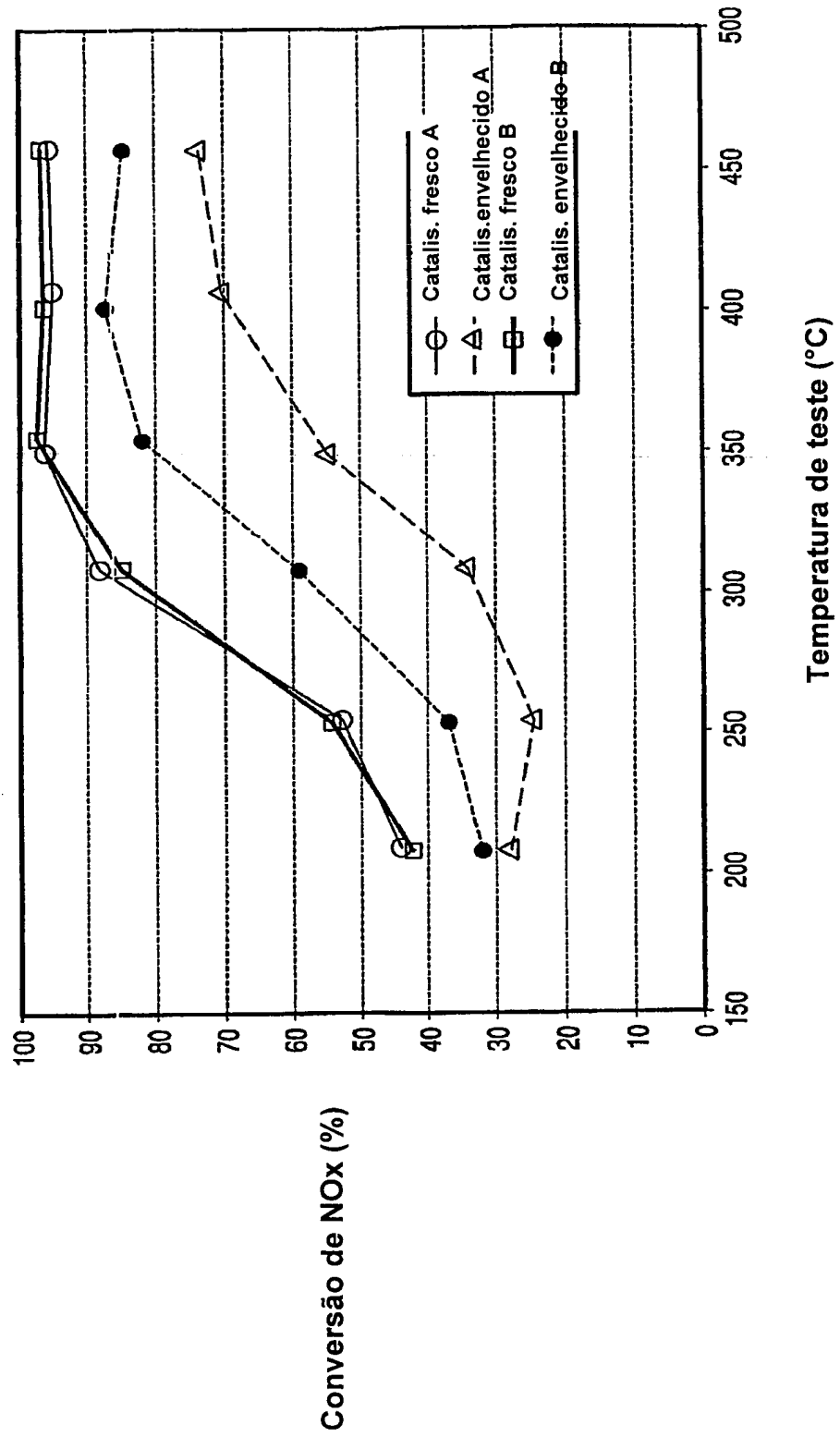
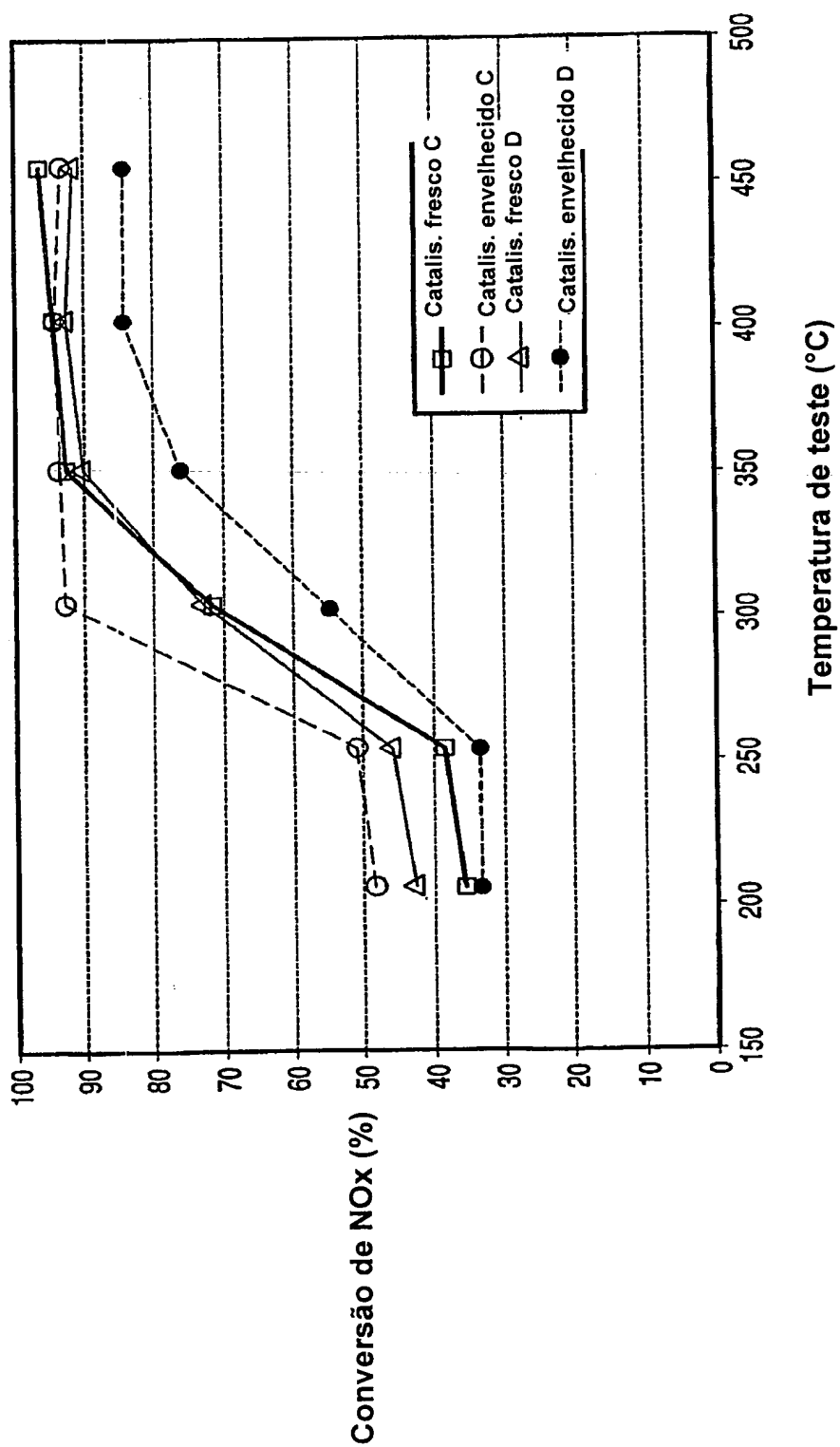


Fig. 2



RESUMO

“MÉTODO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE ZEÓLITO  
PROMOVIDO POR METAL, CATALISADOR DE ZEÓLITO, E,  
MÉTODO PARA REDUZIR NOX EM UMA CORRENTE DE GÁS DE  
5 EXAUSTÃO OU GÁS COMBUSTÍVEL”

A presente invenção diz respeito a um catalisador de zeólito  
promovido por metal inédito, a um método de produção do catalisador e a um  
método de usar o catalisador para a redução catalítica seletiva de NOx com  
maior durabilidade hidrotérmica. O zeólito promovido por metal inédito é  
10 formado de um zeólito baixo sódio e é hidrotermicamente tratado depois da  
troca de íons de metais.