



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(11) BR 112015008645-4 B1

(22) Data do Depósito: 17/10/2013

(45) Data de Concessão: 30/01/2024

(54) Título: ARTIGO DE REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA PARA CATALISAR A REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NA PRESENÇA DE UM AGENTE REDUTOR, E, MÉTODO PARA REDUZIR SELETIVAMENTE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

(51) Int.Cl.: B01J 29/072; B01J 29/06.

(30) Prioridade Unionista: 17/10/2013 US 14/055953; 19/10/2012 US 61/716073.

(73) Titular(es): BASF CORPORATION.

(72) Inventor(es): JAYA L. MONAHAN; PATRICK BURK; MICHAEL J. BREEN; BARBARA SLAWSKI; MAKATO NAGATA; YASUYUKI BANNO; EUNSEOK KIM.

(86) Pedido PCT: PCT US2013065492 de 17/10/2013

(87) Publicação PCT: WO 2014/062944 de 24/04/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/04/2015

(57) Resumo: ARTIGO DE REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA, E, MÉTODO PARA REDUZIR SELETIVAMENTE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO São descritos composições e artigos catalíticos que compreendem uma peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis promovida com cobre e uma peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis promovida com ferro. Os artigos catalíticos são úteis em métodos e sistemas para catalisar a redução de óxidos de nitrogênio na presença de um agente redutor.

“ARTIGO DE REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA PARA CATALISAR A REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO NA PRESENÇA DE UM AGENTE REDUTOR, E, MÉTODO PARA REDUZIR SELETIVAMENTE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO”

PRIORIDADE

[001] Este pedido de patente reivindica prioridade para o pedido de patente Serial 61/716073 depositado em 19 de outubro de 2012 e Serial14/055953 depositado em 17 de outubro de 2013

CAMPO TÉCNICO

[002] A presente invenção refere-se ao campo dos materiais de catalisador de redução catalítica seletiva. Mais particularmente, modalidades da invenção estão relacionadas a composições de catalisador de peneira molecular de molécula mistas, artigos catalíticos de redução catalítica seletiva compreendendo um revestimento por imersão contendo peneiras moleculares de 8-anéis de poros pequenos e métodos de usar estes catalisadores em uma variedade de processos tais como diminuição de poluentes nos gases de escape.

FUNDAMENTOS

[003] Peneiras moleculares tais como zeólitos têm sido amplamente utilizadas para catalisar uma série de reações químicas em refinaria e reações petroquímicas, e catálise, adsorção, separação e cromatografia. Por exemplo, com respeito aos zeólitos, ambos zeólitos naturais e sintéticos e sua utilização na promoção de certas reações, incluindo a conversão de metanol em olefinas (reações MTO) e a redução catalítica seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio com um redutor tal como amônia, uréia ou um hidrocarboneto na presença de oxigênio, são bem conhecidos na técnica. Zeólitos são materiais cristalinos, tendo tamanho de poros bastante uniformes que, dependendo do tipo de zeólito e o tipo e a quantidade de cátions incluídos na estrutura de zeólito, variam de cerca de 3 a 10 Angstroms de diâmetro. Zeólitos tendo aberturas de poros de 8-anéis e unidades de construção secundárias de seis anéis duplas, particularmente aqueles que têm estruturas semelhantes a gaiola têm

recentemente encontrado interesse em uso como catalisadores SCR. Um tipo específico de zeólito tendo essas propriedades é chabazita (CHA), que é um zeólito de poros pequenos com aberturas de anéis de 8 membros (~3.8 Angstroms) acessíveis através de sua porosidade 3-dimensional. Uma estrutura semelhante a gaiola resulta da conexão de unidades de construção de seis-anéis duplas por 4 anéis.

[004] Catalisadores empregados no processo SCR idealmente devem ser capazes de manter boa atividade catalítica sobre a ampla gama de condições de temperatura de utilização, por exemplo, 200 ° C a 600 ° C ou superior, em condições hidrotermais. Condições hidrotermais são frequentemente encontradas na prática, tais como durante a regeneração de um filtro de fuligem, um componente do sistema de tratamento de gás de escape usado para a remoção de partículas.

[005] Catalisadores de zeólito promovidos 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 são conhecidos. Zeólito beta promovido por ferro tem sido um catalisador comercial eficaz para a redução seletiva de óxidos de nitrogênio com amônia. Infelizmente, verificou-se que sob duras condições hidrotermais, por exemplo, exibidas durante a regeneração de um filtro de fuligem com temperaturas localmente superiores a 700 ° C, a atividade de muitos zeólitos promovidos por metal começa a declinar. Este declínio é muitas vezes atribuído a desaluminação do zeólito e a consequente perda de centros ativos contendo metal dentro do zeólito.

[006] A síntese de um zeólito varia de acordo com o tipo de estrutura do zeólito, mas geralmente, zeólitos são sintetizados usando um agente direcionador de estrutura, por vezes referido como um modelo ou o modelo orgânico, juntamente com fontes de sílica e alumina. O agente direcionador de estrutura pode ser sob a forma de um cátion orgânico, ou seja, hidróxido

tetraetilamônio (TEAOH), ou inorgânico, ou seja, Na⁺ ou K⁺. Durante a cristalização, as unidades de alumina sílica tetraédricas organizam-se em torno do SDA para formar a armação desejada e o SDA é frequentemente incorporado dentro da estrutura de poros dos cristais de zeólito.

[007] Zeólitos aluminossilicato promovidos por metal, especialmente promovidos por cobre tendo o tipo de estrutura CHA e uma razão molar de sílica para alumina maior que 1, particularmente aqueles tendo uma razão molar de sílica para alumina maior ou igual a 5, 10, ou 15 e menos de cerca de 1000, 500, 250, 100 e 50 têm recentemente solicitado um alto grau de interesse como catalisadores para o SCR de óxidos de nitrogênio em motores de mistura pobre usando redutores nitrogenados. Isto é devido à larga janela de temperatura juntamente com a excelente durabilidade hidrotermal destes materiais, conforme descrito em número de patente dos Estados Unidos 7.601.662. Antes da descoberta dos zeólitos promovidos por metal descritos no número de patente dos Estados Unidos 7.601.662, enquanto a literatura havia indicado que um grande número de zeólitos promovidos por metal haviam sido propostos na literatura científica e de patente para o uso como catalisadores SCR, cada um dos materiais propostos sofria de um ou ambos dos seguintes defeitos: (1) pobre conversão de óxidos de nitrogênio em baixas temperaturas, por exemplo 350° C e inferior; e (2) estabilidade hidrotermal pobre, marcada por um declínio significativo em atividade catalítica na conversão de óxidos de nitrogênio por SCR. Assim, a invenção descrita no número de patente dos Estados Unidos 7.601.662 abordou uma necessidade imperativa, não solucionada de se prover um material que iria prover a conversão de óxidos de nitrogênio em baixas temperaturas e retenção da atividade catalítica de SCR após envelhecimento hidrotermal a temperaturas superiores a 650 ° C.

[008] Assim, um dos desafios de corresponder às regulamentações governamentais atuais (por exemplo, Euro 6) NO_x é a melhoria do

desempenho em baixa temperatura dos catalisadores existentes SCR com base em Cu-SSZ13. Além disso, aplicações de diesel de serviço leve (LDD) agora exigem sem resposta de conversão NO_x transiente rápida a níveis baixos de armazenamento de NH_3 . Enquanto a tecnologia SCR atual tem a conversão máxima de NO_x em sua mais alta capacidade de armazenamento de NH_3 clientes de diesel de serviço leve exigem a mesma conversão máxima de NO_x de níveis de armazenamento de 0,5 g/L a 1 g/L de NH_3 . Por conseguinte, um catalisador SCR é necessário que demonstre desempenho ideal a níveis de preenchimento de NH_3 significativamente menores em comparação a Cu-SSZ13

SUMÁRIO

[009] Um primeiro aspecto da presente invenção é direcionado a uma composição de redução catalítica seletiva, compreendendo uma peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis e uma peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis de poros pequenos, a composição eficaz para catalisar a redução dos óxidos de nitrogênio na presença de um redutor. Em uma modalidade específica, a composição é na forma de um artigo catalítico, incluindo um revestimento por imersão contendo a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis e uma peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis

[0010] Em uma ou mais modalidades, a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis é selecionada a partir do grupo constituído por zeólito promovido por cobre, tendo um tipo de estrutura selecionado a partir de AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, SAS, SAT, e SAV. Em uma modalidade específica, a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis tem a estrutura de cristal CHA.

[0011] Em uma ou mais modalidades, peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis tem a estrutura de cristal CHA e é

selecionada a partir de um zeólito de silicato de alumínio, um borosilicato, um gallosilicate, um SAPO, um AIPO, um MeAPSO e um MeAPO.

[0012] Em uma ou mais modalidades, a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis é selecionada a partir do grupo constituído de SSZ-13 promovido por cobre, SSZ-62, chabazita natural, zeólito K-G, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47 e ZYT-6.

[0013] Em uma ou mais modalidades, a peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis tem a estrutura de cristal CHA e é selecionada a partir do grupo de silicato de alumínio, um borosilicato, um gallosilicate, um SAPO, um AIPO, um MeAPSO e um MeAPO. Em uma modalidade específica, a peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis tendo a estrutura CHA é um zeólito aluminossilicato promovido por ferro tendo a estrutura de cristal CHA.

[0014] Em uma ou mais modalidades, o molecular poros pequenos de 8-anéis tendo a estrutura CHA é um Zelito aluminossilicato tendo a estrutura CHA. Em uma modalidade específica, o zeólito aluminossilicato tendo a estrutura de cristal CHA é selecionado a partir de SSZ-13 e SSZ-62.

[0015] Em uma ou mais modalidades, a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis compreende um componente de bário. Em uma ou mais modalidades, o artigo catalítico compreende a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis e a peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis são contidos em um único revestimento por imersão disposto em um substrato.

[0016] Em uma ou mais modalidades, a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis e a peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis cada uma são selecionadas a partir de SSZ-13 e SSZ-62 e estão presentes em uma razão na faixa de 1:1 a 10:1 em peso, da peneira molecular promovida por cobre de 8-anéis para a peneira

molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis. Em modalidades específicas, a faixa da peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis para a peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis é 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1; 6:1; 7:1; 8:1; 9:1 ou 10:1 em peso. Em uma ou mais modalidades, a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis compreende um componente de bário.

[0017] Em uma ou mais modalidades, o artigo é eficaz para catalisar a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio na presença de um redutor a temperaturas entre 200 ° C a 600 ° C.

[0018] Em uma ou mais modalidades, a razão de sílica para alumina de zeólitos aluminossilicato está na faixa de 10 e 100.

[0019] Modalidades adicionais da invenção pertencem a um método para reduzir seletivamente os óxidos de nitrogênio (NO_x), o método compreendendo entrar em contato com uma corrente de gás de escape contendo NO_x com uma composição de catalisador, compreendendo uma primeira peneira molecular de 8-anéis de poros pequenos promovida com cobre e uma segunda peneira molecular de 8-anéis de poros pequenos promovida por ferro. O método pode incluir qualquer uma das variantes do artigo catalítico acima descritas.

[0020] Ainda um outro aspecto da invenção diz respeito a sistemas para o tratamento dos gases de escape a partir de um motor de mistura pobre contendo NO_x, compreendendo os artigos catalíticos descritos acima e pelo menos um outro componente de tratamento da gás de escape.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0021] A FIGURA 1 é um gráfico de barras mostrando a conversão do reator de laboratório NO_x de várias amostras, incluindo Cu-CHA e vários tipos de misturas e zoneamento de amostras de Cu-CHA e Fe-CHA.

[0022] A FIGURA 2 é uma configuração de sistema de catalisador,

compreendendo um catalisador de oxidação de Diesel (DOC), filtro de fuligem catalítico (CSF), catalisadores de redução catalítica seletiva (SCRs) e catalisador de oxidação de amônia (AMOX), usado no teste de motor *Heavy Duty Diesel Federal Test Protocol* (HDD FTP).

[0023] A FIGURA 3 é um gráfico mostrando o rastreamento de temperatura de exaustão do equilíbrio do teste HDD FTP com total de 9 ciclos FTP. Ciclos FTP # 1-2 são ciclos de estabilização, #3-5 são ciclos de equilíbrio, #6 é um ciclo ativo quente e #7-9 são ciclos de recuperação.

[0024] A FIGURA 4 é um gráfico mostrando o rastreamento de temperatura de exaustão dos ciclos de equilíbrio #3-5 com e sem embebição do teste HDD FTP.

[0025] A FIGURA 5 é um gráfico de barras mostrando dados de motor dos ciclos 3-5 FTP de equilíbrio, conversão de NO_x para amostras novas de exemplo 5A sem embebição e SCR1 novo de estado da técnica.

[0026] A FIGURA 6 é um gráfico de barras mostrando dados de motor dos ciclos 3-5 FTP de equilíbrio, conversão de NO_x para amostras envelhecidas de exemplo 5A sem embebição e SCR1 envelhecido de estado da técnica.

[0027] A FIGURA 7 é um gráfico de barras mostrando dados de motor dos ciclos 3-5 FTP de equilíbrio, conversão de NO_x para amostras novas de exemplo 5A com embebição e SCR1 novo de estado da técnica.

[0028] A FIGURA 8 é um gráfico de barras mostrando dados de motor dos ciclos 3-5 FTP de equilíbrio, conversão de NO_x para amostras envelhecidas de exemplo 5A com embebição e SCR1 envelhecido de estado da técnica.

[0029] A FIGURA 9 é um gráfico de barras mostrando dados de motor, conversão de NO_x, dos ciclos #3-9 FTP (ciclos de equilíbrio, atividade e recuperação) com 0,5 NO₂/NO_x sem embebição para amostras novas de exemplo 5A e SCR2 novo de estado da técnica.

[0030] A FIGURA 10 é um gráfico de barras mostrando dados de motor, conversão de NO_x, dos ciclos #3-9 FTP (ciclos de equilíbrio, atividade e recuperação) com 0,5 NO₂/NO_x sem embebição para amostras envelhecidas de exemplo 5A e SCR2 envelhecido de estado da técnica.

[0031] A FIGURA 11 é um gráfico de barras mostrando dados de motor, constituição específica de N₂O para frenagem, dos ciclos #3-9 FTP (ciclos de equilíbrio, atividade e recuperação) com 0,5 NO₂/NO_x sem embebição para amostras novas de exemplo 5A e SCR2 novo de estado da técnica.

[0032] A FIGURA 12 é um gráfico de barras mostrando dados de motor, constituição específica de N₂O para frenagem, dos ciclos #3-9 FTP (ciclos de equilíbrio, atividade e recuperação) com 0,5 NO₂/NO_x sem embebição para amostras envelhecidas de exemplo 5A e SCR2 envelhecido de estado da técnica.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0033] Antes de descrever várias modalidades exemplares da invenção, deve ser entendido que a invenção não é limitada aos detalhes da construção ou etapas de processo estabelecidos na seguinte descrição. A invenção é capaz de outras modalidades e de ser praticada ou ser realizada de várias maneiras.

[0034] Regulamentos governamentais ordenam o uso de tecnologias de redução de NO_x para veículos de serviço leve e pesado. Redução catalítica seletiva (SCR) de NO_x usando uréia é uma tecnologia de controle de emissão eficaz e dominante para controle de NO_x. Para atender as regulamentações governamentais, um catalisador SCR que tem desempenho de baixa e alta temperatura melhorado, em comparação com a tecnologia atual de referência com base em Cu-SSZ-13 é necessário. É provido um catalisador SCR tendo um melhoria de eficiência de conversão de NO_x a níveis baixos de armazenamento de NH₃.

[0035] Modalidades da invenção são direcionadas para peneiras moleculares, métodos para a sua preparação, artigos catalíticos, incluindo peneiras moleculares, sistemas de exaustão de gás, e métodos de diminuir os poluentes dos gases de escape usando tais peneiras moleculares.

[0036] No que diz respeito aos termos utilizados na divulgação, as seguintes definições são providas.

[0037] Como usado neste documento, peneiras moleculares referem-se aos materiais com base em uma extensa rede tridimensional de íons de oxigênio contendo locais do tipo geralmente tetraédrico e tendo uma distribuição de poros. Um zeólito é um exemplo específico de uma peneira molecular, incluindo adicionalmente silício e alumínio. Referência a um "suporte-não-zeólito" ou "suporte-não-zeolítico" em uma camada de catalisador se refere a um material que não é uma peneira molecular ou zeólito e que recebe metais preciosos, estabilizadores, promotores, ligantes e afins através de associação, dispersão, impregnação ou outros métodos apropriados. Exemplos de tais suportes não-Zeolíticos incluem, mas não estão limitados a, óxidos metálicos refratários de alta área de superfície. Suportes de óxidos metálicos refratários de alta área de superfície podem compreender um composto ativado selecionado do grupo consistindo em alumina, zirconia, sílica, titania, sílica-alumina, zircônia-alumina, Titânia-alumina, Lantana-alumina, lantana-zircônia-alumina, baria-alumina, baria-Lantana-alumina, baria-Lantana-neodímia-alumina, zircônia-sílica, titania-sílica e zircônia-titania.

[0038] Conforme usado neste documento, o termo "catalisador" refere-se a um material que promove uma reação. Como usado aqui, a frase "composição de catalisador" refere-se a uma combinação de dois ou mais catalisadores, ou exemplo de uma combinação de uma peneira molecular promovida por ferro e uma peneira molecular promovida por cobre. A composição de catalisador pode ser sob a forma de um revestimento por

imersão em que as duas peneiras moleculares são misturadas juntas.

[0039] Como usado aqui, o termo "portador" refere-se a um suporte que carrega ou suporta uma espécie catalítica. Por exemplo, partículas de óxido de metal refratário podem ser um portador para espécie catalítica metal do grupo da platina.

[0040] Como usado aqui, o termo "substrato" refere-se ao material monolítico, em que o portador é colocado, tipicamente na forma de um revestimento por imersão contendo uma pluralidade de portadores, tendo a espécie catalítica nele. Um revestimento por imersão é formado pela preparação de uma pasta contendo um teor de sólidos especificado (por exemplo, 30-90% em peso) de portadores em um veículo líquido, que é então revestido em uma carcaça e seco para fornecer uma camada de revestimento por imersão.

[0041] Como usado aqui, o termo "revestimento por imersão" tem seu significado comum na técnica de um revestimento fino e aderente de um material catalítico ou outro material aplicado em um material do transportador do substrato, como um membro transportador do tipo favo de mel, que é suficientemente poroso para permitir a passagem através dele da corrente de gás que está sendo tratado.

[0042] "Artigo catalítico" refere-se a um elemento que é usado para promover uma reação desejada. Por exemplo, um artigo catalítico pode incluir um revestimento por imersão contendo espécie catalítica em um substrato.

[0043] Em uma ou mais modalidades, o substrato é uma cerâmica ou metal, tendo uma estrutura de favo de mel. Qualquer substrato adequado pode ser empregado, como um substrato monolítico do tipo que possui passagens finas paralelas de fluxo de gás se estendendo através deste a partir de uma face de entrada ou uma face de saída do substrato, de modo que as passagens estão abertas para o fluxo de fluido através dessas. As passagens, que são essencialmente caminhos retos desde a sua entrada de fluido até a saída do

fluido, são definidas por paredes em que o material catalisador é revestido como um revestimento por imersão para que os gases fluindo através das passagens entrem em contato com o material catalítico. As passagens de fluxo do substrato monolítico são de canais com paredes finas que podem ser de qualquer formato transversal e tamanho adequado, como por exemplo, trapezoidal, retangular, circular, quadrado, senoidal, hexagonal, oval, etc. Tais estruturas podem conter de cerca de 60 a cerca de 900 ou mais aberturas de entrada de gás (isto é, "células") por polegada quadrada de seção transversal.

[0044] O substrato de cerâmica pode ser feito de qualquer material adequado refratário, por exemplo, cordierita, cordierita- α alumina, nitreto de silício, mulita de zircônio, espodumênio, alumina-sílica magnésia, silicato de zircônio, silimanite, um silicato de magnésio, zircônio, petalite, α -alumina, um aluminossilicato e similares.

[0045] Os transportadores particularmente úteis para os portadores de catalisador da presente invenção também pode ser de natureza metálica e são compostos por um ou mais metais ou ligas de metal. Os substratos metálicos podem ser usados de várias formas, como por exemplo, peletes, folha ondulada ou forma monolítica. Exemplos específicos de substratos metálicos incluem as ligas resistentes ao calor de base de metal, especialmente aquelas em que o ferro é um componente substancial ou majoritário. Tais ligas podem conter um ou mais de níquel, cromo e alumínio, e o total destes metais vantajosamente pode compreender pelo menos cerca de 15% em peso da liga, por exemplo, cerca de 10 a 25% em peso de cromo, cerca de 1 a 8% em peso de alumínio e cerca de 0 a 20% em peso de níquel.

[0046] Uma ou mais modalidades são direcionadas para composições de catalisador, compreendendo uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro e uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre. Em modalidades específicas, a composição do catalisador é sob a forma de um revestimento por imersão que provê um

artigo catalítico. Em uma modalidade, um artigo catalítico, compreende um revestimento por imersão contendo ambas a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis e a peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis. Em modalidades específicas o revestimento por imersão é sobre um substrato.

[0047] "Correntes gasosas ricas" incluindo correntes de escape ricas significa que correntes de gás têm um $\lambda < 1.0$.

[0048] "Períodos ricos" referem-se a períodos de tratamento de gases de escape, nos quais a composição do gás de escape é rica, ou seja, tem um $\lambda < 1.0$.

[0049] "Componentes metálicos terrosos raros" referem-se a um ou mais óxidos da série lantânio definidos na tabela periódica dos elementos, incluindo o lantânio, cério, praseodímio e neodímio. Componentes metálicos terrosos raros podem incluir pelo menos um metal terroso raro, selecionado a partir de Ce, Pr, Nd, Eu, Nb, Sm, Yb e La.

[0050] "Componente terroso alcalino" refere-se a um ou mais elementos químicos, definidos na tabela periódica dos elementos, incluindo o berílio (Be), magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba) e Rádio (Ra).

[0051] "Componente de metal alcalino" refere-se a um ou mais elementos químicos, definidos na tabela periódica dos elementos, incluindo o lítio (Li), sódio (Na), potássio (K), rubídio (Rb), cério (Cs) e frâncio (Fr).

[0052] Os artigos catalíticos são eficazes para catalisar a redução dos óxidos de nitrogênio na presença de um redutor. As peneiras moleculares têm aberturas de poros de 8-anéis e unidades de construção secundárias duplas de 6-anéis, por exemplo, aquelas que têm os seguintes tipos de estrutura: AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, SAS, SAT, e SAV. De acordo com uma ou mais modalidades, será apreciado que ao definir as peneiras moleculares por seu tipo de estrutura, pretende-se incluir o tipo de estrutura e

todo e qualquer material de armação isotópica tais como materiais SAPO, AIPO e MeAPO, tendo o mesmo tipo de estrutura.

[0053] Nas modalidades mais específicas, referência a um tipo de estrutura de zeólito de aluminossilicato limita o material para peneiras moleculares que não incluem o fósforo ou outros metais substituídos na armação. Claro, zeólitos de aluminossilicato podem posteriormente ter uma troca iônica com um ou mais metais promotores tais como metais de grupo ferro, cobre, cobalto, níquel, cério ou platina. No entanto, para que fique claro, conforme usado neste documento, "zeólito aluminossilicato" exclui materiais aluminofosfato tais como o SAPO, AIPO e MeAPO materiais, e o termo mais abrangente "zeólito" destina-se a incluir os aluminossilicatos e aluminofosfatos.

[0054] Três projetos diferentes de artigo catalítico foram preparados usando Cu-SSZ-13 e Fe-SSZ-13. Os projetos incluíam camadas, zoneamento e uma mistura uniforme na proporção de 2:1 de Cu-SSZ-13:Fe-SSZ-13. O artigo catalítico de mistura uniforme, mostrou o mais alto desempenho em 200 ° C e 600° C.

[0055] Em geral, o artigo catalítico SCR com base em uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro deve apresentar equivalente ou melhor atividade de conversão de NO_x com artigos catalíticos Cu-SSZ13. Em geral, o artigo catalítico deve exibir ambos boa atividade de conversão de NO_x a baixa temperatura (conversão de NO_x >50% a 200°C) e boa atividade de conversão de NO_x a baixa temperatura (conversão de NO_x >70% a 450°C) A atividade de NO_x é medida em condições de estado estacionárias máximas de condições de NH₃ não reagido ou em excesso em uma mistura gasosa de 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, balanceamento N₂ em uma velocidade espacial baseada em volume de 80.000 h⁻¹.

[0056] Em uma ou mais modalidades, o artigo catalítico é uma mistura uniforme de uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro, tendo a estrutura de cristal CHA. Em modalidades específicas, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro, tendo a estrutura de cristal CHA estão presentes em uma razão de no intervalo de 1:1 a 10:1 por peso de peneira molecular promovida por cobre para promovida por ferro, incluindo relações de 1:1; 2:1; 3; 1; 4:1; 5:1; 6:1; 7:1; 8:1; 9:1 e 10:1 do material de peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre para o material de peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro.

[0057] Como usado aqui, o termo " forma Na^+ de chabazita" refere-se a forma calcinada desta zeólito sem qualquer troca iônica. Nessa forma, o zeólito geralmente contém uma mistura de cátions Na^+ e H^+ nos locais de troca. A fração de locais ocupados por cátions Na^+ varia dependendo do lote específico de zeólito e receita.

[0058] Uma peneira molecular pode ser zeolítica--zeólitos--ou não-zeolítica e zeolíticos e peneiras moleculares não-zeolíticas podem ter a estrutura de cristal de chabazita, que também é referida como a estrutura CHA pela Associação Internacional de Zeólito. Chabazita zeolítica inclui um mineral tectossilicato de ocorrência natural de um grupo de zeólita com fórmula aproximada: $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (e.g., silicato de alumínio e cálcio hidratado). Três formas sintéticas do grupo Zeolítico são descritas em "ZeoliteMolecular Sieves," por D. W. Breck, publicado em 1973 por John Wiley & Sons, aqui incorporada por referência. As três formas sintéticas relatadas por Breck são Zeólito K-G, descrito em J. Chem. 2822 (1956), Barrer et al; Zeólito D, descrito na Patente Britânica número. 868.846 (1961); e Zeólito R, descrito na Patente E.U. número. 3.030.181, que estão

incorporados neste documento por referência. Síntese de outra forma sintética do grupo Zeolítico, SSZ-13, é descrita em Pat. E.U. N. ° 4.544.538, que está incorporada neste documento por referência. Síntese de uma forma sintética de uma peneira molecular não-zeolítica, tendo a estrutura de cristal de chabazita, silicoaluminofosfato 34 (SAPO-34), é descrita em patente E.U. 4.440.871 e n. ° 7.264.789, que são incorporadas neste documento por referência. Um método de fazer ainda outra peneira molecular e sintética não-zeolítica tendo estrutura chabazita, SAPO-44, é descrito em patente E.U. n ° 6.162.415, que está incorporada neste documento por referência.

[0059] Em uma ou mais modalidades, a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis é selecionada a partir do grupo constituído por AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, SAS, SAT, e SAV. Em uma modalidade mais específica, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre pode incluir todas as composições aluminossilicato, borossilicato, gallosilicato, MeAPSO e MeAPO . Estas incluem, mas não estão limitadas a SSZ-13, SSZ-62, chabazita natural, zeólito K-G, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, ZYT-6, CuSAPO-34, CuSAPO-44, e CuSAPO-47. No entanto, em modalidades específicas, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis terá a composição de aluminossilicato, tal como SSZ-13 e SSZ-62, que excluiria as composições borossilicato, gallosilicato, MeAPSO, SAPO e MeAPO.

[0060] Em uma ou mais modalidades, a peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis tem a estrutura de cristal CHA e é selecionada a partir do grupo consistindo de zeólito de aluminossilicato tendo a estrutura de cristal CHA, SAPO, AlPO, e MeAPO. Em particular, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis tendo a estrutura de cristal CHA é um zeólito aluminossilicato tendo a estrutura de cristal CHA. Em uma modalidade específica, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis

tendo a estrutura de cristal CHA terá uma composição de aluminossilicato, tal como SSZ-13 e SSZ-62.

[0061] % em peso de ferro:

[0062] O teor de Fe da peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro, calculado como Fe_2O_3 , em modalidades específicas é de pelo menos cerca de 1,5% em peso, ainda mais especificamente pelo menos cerca de 2% em peso e em modalidades ainda mais específicas, pelo menos cerca de 2,5% em peso, relatado em uma base sem volatilidade. Em modalidades ainda mais específicas, o teor de Fe da peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre calculado como CuO , está na faixa de até cerca de 10% em peso, mais especificamente de até cerca de 9% em peso, 8% em peso, 7% em peso, 6% em peso, 5% em peso, 4% em peso e ainda mais especificamente de até cerca de 3% em peso, em cada caso com base no peso total da peneira molecular calcinada com a estrutura CHA relatada em uma base sem volatilidade. Portanto, em modalidades específicas, faixas peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre, calculadas como Fe_2O_3 , são de cerca de 1 a cerca de 10% em peso, mais especificamente a partir de cerca de 3 a cerca de 10% em peso e ainda mais especificamente de cerca de 5 a cerca de 10 % em peso e ainda mais especificamente de cerca de 6 a cerca de 10% em peso, em cada caso relatado em uma base sem volatilidade.

[0063] % em peso de cobre:

[0064] O teor de Cu da peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre, calculado como CuO , em modalidades específicas é de pelo menos cerca de 1,5% em peso, ainda mais especificamente pelo menos cerca de 2% em peso e em modalidades ainda mais específicas, pelo menos cerca de 2,5% em peso, relatado em uma base sem volatilidade. Em modalidades ainda mais específicas, o teor de Cu da peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre calculado como CuO , está na

faixa de até cerca de 5% em peso, mais especificamente de até cerca de 4% em peso, e ainda mais especificamente de até cerca de 3,5% em peso, em cada caso com base no peso total da peneira molecular calcinada com a estrutura CHA relatada em uma base sem volatilidade. Portanto, em modalidades específicas, faixas da peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre, calculadas como CuO, são de cerca de 2 a cerca de 5% em peso, mais especificamente a partir de cerca de 2 a cerca de 4 em peso e ainda mais especificamente de cerca de 2,5 a cerca de 3,5 % em peso e ainda mais especificamente de cerca de 2,75 a cerca de 3,5% em peso, em cada caso relatado em uma base sem volatilidade.

[0065] Além disso, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre pode compreender um componente alcalino terroso ou metal alcali. Em uma ou mais modalidades, o componente terroso alcalino ou alcali terroso é selecionado de bário, magnésio, berílio, cálcio, estrôncio, rádio e suas combinações. Em uma modalidade específica, o componente alcalino terroso ou metal alcali é selecionado de bário, cálcio, magnésio e suas combinações. Em uma modalidade mais específica, o componente alcalino terroso ou metal alcali é o bário.

[0066] Em uma ou mais modalidades, a carga de componente alcalino terroso ou metal alcali é inferior a 5% em peso. Em uma modalidade específica, a carga de componente alcalino terroso ou metal alcali é inferior a 2,5% em peso. Numa modalidade mais específica, a carga de componente alcalino terroso ou metal alcali é inferior a 0,5% em peso. Em uma modalidade muito específica, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre compreende bário que é carregado em um montante de 0,5% em peso.

[0067] Em uma ou mais modalidades, o cobre é trocado para uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis. Em uma ou mais modalidades, o ferro é trocado para uma peneira molecular de poros pequenos

de 8-anéis separada. A peneira molecular trocada com cobre e peneira molecular trocada com ferro podem ser o mesmo tipo de peneira molecular, por exemplo, Cu-SSZ-13 e Fe-SSZ-13 podem ser colocadas em um único revestimento por imersão misturando pastas de Cu-SSZ-13 e Fe-SSZ-13 obtidas de processos de troca separados. Em outras modalidades, a peneira molecular Cu-trocada e a peneira molecular Fe-trocada podem ser diferentes. Por "diferente", a peneira molecular pode ter diferentes propriedades tais como razão em mol de sílica para alumina ou outras propriedades, como tamanho da cristalita. Por exemplo, uma composição de acordo com modalidades da invenção pode incluir Cu-SSZ-13 e Fe-SAPO-34 em um único revestimento por imersão, ou Fe-SSZ-13 e Cu-SAPO-34 em um único revestimento por imersão.

[0068] Em modalidades específicas, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro têm uma razão em mol de sílica para alumina superior a cerca de 15, ainda mais especificamente superior a cerca de 20. Em modalidades específicas, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro têm uma razão em mol de sílica para alumina na faixa de cerca de 20 a cerca de 256, mais especificamente na faixa de cerca de 25 a 40.

[0069] Em modalidades específicas, a razão atômica de cobre para alumínio excede cerca de 0,25. Em modalidades mais específicas, a razão de cobre para alumínio é de cerca de 0,25 para cerca de 1, ainda mais especificamente de cerca de 0,25 para cerca de 0,5. Em modalidades ainda mais específicas, a razão de cobre para alumínio é de cerca de 0,3 a cerca de 0,4.

Atividade SCR:

[0070] Em modalidades específicas, as composições de catalisador e

artigos catalíticos apresentam uma conversão a 200° C de NO_x antiga de pelo menos 50% medida em uma velocidade espacial horária de gás de 80000 h⁻¹. Em modalidades específicas, as composições de catalisador e artigos catalíticos apresentam uma conversão a 450° C de NO_x antiga de pelo menos 70% medida em uma velocidade espacial horária de gás de 80000 h⁻¹. Mais especificamente a conversão a 200° C de NO_x antiga é de pelo menos 55% e a 450° C de pelo menos 75%, ainda mais especificamente a conversão a 200° C de NO_x antiga é de pelo menos 60% e a 450° C de pelo menos 80%, medida a uma velocidade espacial baseada em volume horária de gás de 80000 h⁻¹ sob condições de estado estacionário a condições de NH₃ não reagido ou em excesso máximas em uma mistura gasosa de 500 ppm NO, 500 ppm 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, balanceado N₂. Os núcleos foram hidrotermicamente envelhecidos em uma fornalha de tubo em um fluxo de gás contendo 10% H₂O, 10% O₂, balanceado N₂ em uma velocidade espacial de 4.000 h⁻¹ por 6 h a 850 ° C. A medição de atividade SCR foi demonstrada na literatura, por exemplo, WO 2008/106519.

Teor de sódio:

[0071] Em modalidades específicas, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro cada têm um teor de sódio (relatado como Na₂O em uma base sem volatilidade) de menos de 2% em peso, com base no peso total da peneira molecular calcinada. Em modalidades mais específicas, teor de sódio é inferior a 1% em peso, ainda mais especificamente abaixo de 2500 ppm.

Na:Al:

[0072] Em modalidades específicas, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro cada têm uma razão atômica de sódio para alumínio de menos de 0,7. Em modalidades mais específicas, a

razão atômica de sódio para alumínio é inferior a 0,35, ainda mais especificamente inferior a 0,007, ainda mais especificamente inferior a 0,03 e ainda mais especificamente inferior a 0,02.

Na:Cu:

[0073] Em modalidades específicas, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro cada têm uma razão atômica de sódio para cobre de mais de 0,5. Em modalidades mais específicas, razão atômica de cobre para sódio maior que 1, ainda mais especificamente maior que 10, ainda mais especificamente maior que 50.

Síntese de zeólito convencional de zeólitos do tipo CHA

[0074] No que pode ser referido como uma síntese convencional de uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis (por exemplo, tendo a estrutura CHA), uma fonte de sílica, uma fonte de alumina, e um agente diretor de estrutura são misturados sob condições alcalinas aquosas. Fontes de sílica típicas incluem vários tipos de sílica pirogênica, sílica precipitada e sílica coloidal, bem como alcóxidos de silício. Fontes de alumina típicas incluem boehmitas, pseudo boehmitas, hidróxidos de alumínio, sais de alumínio tais como sulfato de alumínio ou aluminato de sódio e alumínio alcóxidos. Hidróxido de sódio normalmente é adicionado à mistura reacional. Um agente diretor de estrutura típico para esta síntese é hidróxido de amônio adamantiltrimetil, embora outras aminas e/ou quaternário de amônio de sais possam ser substituídos ou adicionados ao último agente diretor. A mistura é aquecida em um recipiente de pressão com agitação para produzir o produto cristalino SSZ-13. Temperaturas de reação típicas estão na faixa de 100 a 200 ° C e em modalidades específicas entre 135 e 170 ° C. Tempos de reação típicos estão entre 1 hora e 30 dias e em modalidades específicas, entre 10 horas e 3 dias.

[0075] Ao final da reação, opcionalmente, o pH é ajustado para entre

6 e 10 e em específicas modalidades, entre 7 e 7.5, e o produto é filtrado e lavado com água. Qualquer ácido pode ser usado para ajuste do pH, e em modalidades específicas ácido nítrico é usado. Alternativamente, o produto pode ser centrifugado. Aditivos orgânicos podem ser usados para ajudar com a manipulação e o isolamento do produto sólido. Secagem por spray é uma etapa opcional no processamento do produto. O produto sólido é tratado termicamente em ar ou nitrogênio. Alternativamente, cada tratamento de gás pode ser aplicado em várias sequências, ou misturas de gases podem ser aplicadas. Temperaturas de calcinação típicas estão na faixa de 400° C a 850° C.

Opcionalmente, NH₄-troca para formar NH₄- Chabazita:

[0076] Opcionalmente, a peneira molecular obtida de metais alcali é NH₄-trocada para formar NH₄- Chabazita. A troca iônica NH₄ pode ser realizada de acordo com várias técnicas conhecidas na técnica, por exemplo Bleken, F.; Bjorgen, M.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; e Olsbye, U. Topics in Catalysis 52, (2009), 218-228.

Síntese de zeólitas do tipo CHA de acordo com modalidades da invenção

[0077] De acordo com uma ou mais modalidades, são providos métodos para a síntese de artigos catalíticos de redução catalítica seletiva que compreendem um revestimento por imersão contendo uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro. Em modalidades específicas, o artigo catalítico compreende um revestimento por imersão contendo SSZ-13 promovido por cobre e SAPO promovido por ferro. Em outras modalidades, tanto a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro são selecionadas de SSZ-13 e/ou SSZ-62. A síntese de zeólitos do tipo CHA promovidos por cobre e zeólitos do tipo CHA promovidos por ferro, particularmente os zeólitos de aluminossilicato de tipo

CHA como SSZ-13 e SSZ-62 são providas.

[0078] Geralmente, bário pode ser incorporado em uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre (por exemplo, Cu-CHA) por esmagamento, em seguida, calcinação da torta de filtro trocada direto Cu-CHA a 600° C por 4 horas. Uma pasta é preparada para 45% de sólidos alvo, seguida pela adição de 2,5% de ligante ZrOAc com base em sólidos de zeólito. A pasta é moída para $D_{90\%}$ de 7-10 microns. Uma solução de Ba(OAc)₂ (30 mL) é adicionada gota a gota à pasta líquida da peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre. O pH é ajustado para 4,5 usando solução de 15% de hidróxido de amônio.

[0079] Em geral, ferro é incorporado à peneira molecular através de uma troca de íons Fe a 60 ° C por 2 horas a pH 4. A mistura é então lavada com água deionizada, filtrada e seca ao ar/vácuo. Uma pasta é preparada de Fe-CHA para 45% de sólidos alvo, e 5% de ligante ZrOAc é adicionado com base nos sólidos de zeólito. A pasta é bem misturada e em seguida moída para $D_{90\%}$ de 7-10 microns.

[0080] A pasta de Fe-CHA é então adicionada à pasta Ba-Cu-CHA numa razão de 2:1 Cu-CHA:Fe-CHA. As lamas são bem misturadas, e o pH é ajustado para 4,5 com 15% de hidróxido de amônio. A mistura é então revestida em substratos para um carregamento de revestimento por imersão de 3g/in³. O revestimento por imersão é secado sob ar a 130° C por 5 min. Um segundo revestimento é então aplicado. Após o revestimento final, o substrato é calcinado a 450° C durante 1 hora.

BET:

[0081] Em modalidades específicas, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro apresentam uma área de superfície de BET, determinada de acordo com DIN 66131, de pelo menos cerca de 400 m²/g, mais especificamente de pelo menos cerca de 550 m²/g^{de2}, ainda mais

especificamente de cerca de 650 m²/g. Em modalidades específicas, a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro apresentam uma área de superfície de BET na faixa de cerca de 400 para cerca de 750 m²/g, mais especificamente a partir de cerca de 500 a cerca de 750 m²/g.

[0082] Em modalidades específicas, os cristalitos do calcinado da peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro tem um comprimento médio na faixa de 10 nanômetros a 100 micrômetros, especificamente na faixa de 50 nanômetros a 5 micrômetros, mais especificamente na faixa de 50 nanômetros a 500 nanômetros, conforme determinado através de SEM. Em modalidades mais específicas, os cristalitos de peneira molecular têm um comprimento médio maior que 0,5 microns ou 1 micron e menos de 5 microns.

Formato:

[0083] As composições de acordo com modalidades da invenção podem ser providas na forma de um pó ou um material pulverizado obtidos a partir de técnicas de separação acima descritas, por exemplo, decantação, filtração, centrifugação ou pulverização. Em geral, o pó ou material pulverizado pode ser moldado sem quaisquer outros compostos, por exemplo, pela compactação adequada, para obter os moldes de uma geometria desejada, por exemplo, pastilhas, cilindros, esferas ou semelhantes. A título de exemplo, o pó ou o material pulverizado é admisturado com ou revestido por modificadores adequados conhecidos na técnica. A título de exemplo, modificadores, tais como sílica, alumina, zeólitos ou ligantes refratários (por exemplo, um precursor de zircônio) podem ser utilizados. O pó ou o material pulverizado, opcionalmente, após a admistura ou revestimento por modificadores apropriados, pode ser formado em uma pasta, por exemplo, com água, que é depositada a um portador refratário apropriado (por exemplo,

WO 2008/106519).

[0084] As composições contendo peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção também podem ser fornecidas sob a forma de extrudados, peletes, pastilhas ou partículas de qualquer outra forma adequada, para uso como um leito empacotado de catalisador de partículas, ou como peças modeladas tais como placas, selins, tubos ou semelhantes.

[0085] Em modalidades específicas, as peneiras moleculares são substancialmente compostas de alumina e sílica e têm uma razão de sílica para alumina no intervalo de cerca de 1 a 1000 e, em modalidades específicas, de 1 a 500, em modalidades mais específicas de 5 a 300, 5 a 200, 5 a 100, 10 a 90, 10 a 80, 10 a 70, 10 a 60, 10 a 50, 10 a 40, 10 a 35 e 10 a 30 estão dentro do escopo da invenção. Em modalidades específicas, as peneiras moleculares são promovidas por cobre SSZ-13 e/ou promovidas por cobre SSZ-62, e promovidas por ferro SAPO.

[0086] Além disso, modalidades da invenção referem-se a um método de catalisar uma reação química em que a composição contendo uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção é empregada como material cataliticamente ativo. Como discutido acima, a composição é usada para prover um artigo catalítico, por exemplo, um revestimento por imersão disposto no substrato, como um substrato de favo de mel.

[0087] Entre outros, ditas composições e artigos catalíticos podem ser empregadas para catalisar a redução seletiva (SCR) de óxidos de nitrogênio (NO_x); para a oxidação de NH_3 , em particular para a oxidação de NH_3 não reagido ou em excesso em sistemas de diesel; para a decomposição de N_2O ; para oxidação de fuligem; para controle de emissões em sistemas avançados

de emissão, tais como motores de ignição de compressão de carga homogênea (HCCI); como aditivo em processos de craqueamento catalítico (FCC) fluidos; para catalisar reações orgânicas de conversão; ou em processos em "fontes estacionárias". Para aplicações em reações de oxidação, em modalidades específicas é adicionado um componente adicional de metais preciosos para a chabazita cobre (por exemplo, Pd, Pt).

[0088] Portanto, modalidades da invenção também dizem respeito a um método para reduzir seletivamente os óxidos de nitrogênio (NO_x) ao entrar em contato com uma corrente que contém NO_x , com uma composição ou artigo catalítico contendo a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção sob condições adequadas de redução; para um método de oxidação NH_3 , em particular de NH_3 não reagida ou em excesso oxidante em sistemas de diesel, ao entrar em contato com uma corrente contendo NH_3 com uma composição ou artigo catalítico composto por uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção sob condições oxidantes apropriadas; para um método de decomposição de N_2O ao entrar em contato com uma corrente contendo N_2O com uma composição ou artigo catalítico composto por uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção em condições de decomposição adequadas; para um método de controle das emissões em Sistemas de Emissão Avançados, tais como motores de ignição de compressão de carga homogênea (HCCI) ao entrar em contato com uma corrente de emissão com uma composição ou artigo catalítico, compreendendo um revestimento por imersão contendo ambos uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira

molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção em condições adequadas; para um processo catalítico de craqueamento FCC fluido em que a composição ou artigo catalítico composto por um peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro sejam empregadas como aditivos; para um método de conversão de um composto orgânico ao fazer dito composto entrar em contato com uma composição ou artigo catalítico composto por uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção em condições adequadas de conversão; para um processo de "fonte estacionária", no qual uma composição ou artigo catalítico contendo a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro é empregada de acordo com modalidades da invenção.

[0089] Em particular, a redução seletiva de óxidos de nitrogênio é atingida usando uma composição ou artigo contendo uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção. O artigo catalítico é posto em contato com gases de escape na presença de amônia ou uréia. Enquanto a amônia é o agente redutor de escolha para plantas de energia estacionárias, ureia é o agente redutor de escolha para os sistemas SCR móveis. Normalmente, o sistema SCR é integrado no sistema de tratamento de gás de escape de um veículo e, também, normalmente, contém os seguintes componentes principais: artigo catalítico de redução catalítica seletiva contendo uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção; um tanque de armazenamento de uréia; uma bomba de ureia; um

sistema de dosagem de uréia; um injetor/bico de uréia; e uma unidade de controle respectiva.

Método de redução de NO_x :

[0090] Desta maneira, modalidades da invenção também se relacionam a um método para reduzir seletivamente os óxidos de nitrogênio (NO_x), nos quais uma corrente gasosa contendo óxidos de nitrogênio (NO_x), por exemplo, gases de escape formados em um processo ou operação industrial, e em modalidades específicas também contendo amônia e/ou uréia, é posto em contato com uma composição ou um artigo catalítico de redução catalítica seletiva contendo a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção.

[0091] O termo óxidos de nitrogênio, NO_x , como utilizado no contexto de modalidades da invenção designa os óxidos de nitrogênio, principalmente óxido de dinitrogênio (N_2O), monóxido de nitrogênio (NO), trióxido de dinitrogênio (N_2O_3), dióxido de nitrogênio (NO_2), tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4), pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5), peróxido de nitrogênio (NO_3).

[0092] Os óxidos de nitrogênio que são reduzidos usando uma composição ou artigo catalítico compreendendo contendo a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção ou de uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro que podem ser obtidas ou são obtidas de acordo com modalidades da invenção podem ser obtidos por qualquer processo, por exemplo, como uma corrente de gás residual. Entre outros, podem ser mencionadas as correntes de gás residuais conforme obtidas em processos para a produção de ácido adípico, ácido nítrico, derivados de hidroxilamina,

caprolactame, glioxal, metil-glioxal, ácido glioxílico ou em processos de queima de materiais nitrogenosos.

[0093] Em modalidades específicas, uma composição ou artigo catalítico contendo a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro é usada para a remoção de óxidos de nitrogênio (NO_x) dos gases de escape de combustão interna de motores, em particular os motores diesel, que operam em condições de combustão com ar superior ao necessário para a combustão estequiométrica, ou seja, de mistura pobre.

[0094] Desta maneira, modalidades específicas da invenção também estão relacionadas a um método para a remoção de óxidos de nitrogênio (NO_x) dos gases de escape de combustão interna de motores, em particular os motores diesel, que operam em condições de combustão com ar superior ao necessário para a combustão estequiométrica, ou seja, em condições de mistura pobre, nas quais uma composição ou artigo catalítico contendo ambas a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro de acordo com modalidades da invenção ou uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro é empregada.

Sistema de tratamento de gás de exaustão:

[0095] Modalidades da invenção estão relacionadas a um sistema de tratamento de gás de exaustão compreendendo um fluxo de gás de escape, opcionalmente, contendo um redutor tal como amônia, uréia e/ou hidrocarbonetos e em específicas modalidades, amônia e/ou uréia e um artigo catalítico de redução catalítica seletiva contendo a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por cobre e a peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro, disposta em um substrato e um segundo componente de tratamento de gás de escape, por exemplo, um filtro

de fuligem e um catalisador de oxidação de diesel.

[0096] O filtro de fuligem, catalisado ou não catalisado, pode ser a montante ou a jusante de dito artigo catalítico. O catalisador de oxidação de diesel em modalidades específicas está localizado a montante de dito artigo catalítico. Em modalidades específicas, dito catalisador de oxidação de diesel e dito filtro de fuligem catalisado estão a montante do referido artigo catalítico.

[0097] Em modalidades específicas, os escape é desviado do motor diesel para uma posição a jusante do sistema de exaustão, e em modalidades mais específicas, contendo NO_x , em que um redutor é adicionado e a corrente de gases de escape com o redutor adicionado é desviada para dito artigo catalítico.

[0098] Por exemplo, um filtro de fuligem catalisado, um catalisador de oxidação de diesel e um redutor são descritos em WO 2008/106519, que é incorporado por referência. Em modalidades específicas, o filtro de fuligem compreende um substrato de filtro de fluxo de parede, em que os canais são bloqueados alternadamente, permitindo que uma corrente gasosa entrando nos canais de uma direção (direção de entrada) possa fluir através das paredes do canal e sair dos canais a partir da outra direção (direção de saída).

[0099] Um catalisador de oxidação de amônia pode ser provido a jusante do artigo catalítico para remover qualquer amônia não reagida ou em excesso do sistema. Em modalidades específicas, o catalisador AMOX pode compreender um metal do grupo da platina tal como platina, paládio, ródio ou suas combinações. Em uma modalidade mais específica, o catalisador AMOX pode incluir um revestimento de lavagem contendo a peneira molecular de poros pequenos promovida por cobre de 8-anéis e uma peneira molecular de poros pequenos promovida por ferro de 8-anéis

[00100] Tais catalisadores AMOX são úteis em sistemas de tratamento de gás de exaustão incluindo um catalisador SCR. Conforme discutido em

Número de patente dos Estados Unidos de propriedade comum 5.516.497, cujo conteúdo integral é incorporado neste documento por referência, uma corrente gasosa contendo oxigênio, óxidos de nitrogênio e amônia podem ser sequencialmente passados através de primeiro e segundo catalisadores, o primeiro catalisador, favorecendo a redução de óxidos de nitrogênio, e o segundo catalisador, favorecendo a oxidação ou outra decomposição da amônia em excesso. Conforme descrito em na Patente dos Estados Unidos N° 5.516.497, os primeiros catalisadores podem ser um catalisador SCR compreendendo um zeólito e o segundo catalisador pode ser um catalisador AMOX compreendendo um zeólito.

[00101] AMOX e/ou composição de catalisador SCR podem ser revestidos no filtro para fluxo atravessando ou fluxo por paredes. Se um substrato de fluxo por paredes é utilizado, o sistema resultante será capaz de remover partículas junto com gases poluentes. O substrato de filtro de fluxo por paredes pode ser feito de materiais conhecidos na técnica, como cordierita, titanato de alumínio ou carbureto de silício. Será entendido que o carregamento da composição catalítica num substrato de fluxo por paredes vai depender de propriedades de substrato, tais como a porosidade e a espessura da parede e normalmente será inferior que a carga sobre um fluxo através do substrato.

Troca iônica de Metal:

[00102] A peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por ferro ou promovido por cobre pode ser promovida por outros metais. Metais apropriados incluem, mas não estão limitados a cobalto, níquel, cério, platina, paládio, ródio e suas combinações. O metal pode ser trocado após a fabricação do zeólito. De acordo com uma ou mais modalidades, pelo menos uma porção do metal pode ser incluída no coloide adaptado tal que o coloide adaptado contém o agente direcionador de estrutura, uma fonte de sílica e fonte de alumina e uma fonte de íon metálico (por exemplo, cobre).

[00103] Para promoção adicional do SCR de óxidos de nitrogênio, um metal alcali ou alcalino terroso adequado é trocado para o material de peneira molecular promovido por cobre. Metais alcali ou alcalino terrosos adequados incluem, mas não estão limitados a, bário, magnésio, berílio, cálcio, estrôncio, rádio e suas combinações. Em modalidades específicas, o componente alcalino terroso ou metal alcali é selecionado de bário, cálcio, magnésio e suas combinações. Em modalidades muito específicas, bário é trocado pela peneira molecular promovida por cobre. O metal pode ser trocado após a fabricação da peneira molecular.

Troca de cobre ou troca de ferro para metais alcali ou NH_4 - Chabazita para formar a Chabazita de metal:

[00104] Cobre ou ferro é submetido à troca iônica por metais alcali ou peneiras moleculares de poros pequenos de 8-anéis NH_4 . Em modalidades específicas, cobre ou ferro é submetido à troca iônica por metais alcali ou NH_4 -Chabazita para formar Cu-Chabazita ou Fe-Chabazita. Quando acetato de cobre é usado, a concentração de cobre da solução líquida de cobre usada na troca iônica de cobre é, em modalidades específicas, na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,4 molar, mais especificamente na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 0,3 molar, ainda mais especificamente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 0,25 molar, mais especificamente na faixa de cerca de 0,125 para cerca de 0,25 molar, mais especificamente na faixa de cerca de 0,15 a cerca de 0,225 molar e mais especificamente na faixa de cerca de 0,2.

[00105] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o material de peneira molecular (que pode ser material Zeolítico ou material não-zeolítico) da invenção é usado em um processo catalítico. Em geral, as composições e artigos catalíticos da invenção podem ser usados em qualquer processo catalítico concebível, em que processos que envolvem a conversão de pelo menos um composto orgânico, mais especificamente de compostos orgânicos, compreendendo pelo menos uma ligação carbono - carbono ou

carbono - oxigênio e/ou carbono - nitrogênio, mais especificamente de compostos orgânicos, compreendendo pelo menos uma ligação carbono - carbono ou carbono - oxigênio e ainda mais especificamente de compostos orgânicos, compreendendo pelo menos uma ligação carbono - carbono. Em modalidades particularmente específicas da presente invenção, composições e artigos catalíticos podem ser usados para catalisar um ou mais de reações de metanol-para-olefina (MTO), reações de etileno-para-propileno (ETP), bem como da co-reação de metanol e etileno (CME). Os processos envolvem o contato dos compostos com as composições ou artigos catalíticos de acordo com modalidades da invenção.

[00106] De acordo com uma modalidade adicional da presente invenção, a composição ou artigo catalítico da presente invenção pode ser usado em um processo catalítico que envolva a conversão de pelo menos um composto compreendendo pelo menos uma ligação de nitrogênio - oxigênio. De acordo com uma ou mais modalidades da presente invenção, a composição ou o artigo catalítico é usado em um processo de redução catalítica seletiva (SCR) para a redução seletiva de óxidos de nitrogênio NO_x ; para a oxidação de NH_3 , em particular para a oxidação de NH_3 não reagido ou em excesso em sistemas de diesel; para a decomposição de N_2O . O termo óxidos de nitrogênio, NO_x , como utilizado no contexto da presente invenção designa os óxidos de nitrogênio, principalmente óxido de dinitrogênio (N_2O), monóxido de nitrogênio (NO), trióxido de dinitrogênio (N_2O_3), dióxido de nitrogênio (NO_2), tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4), pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5), peróxido de nitrogênio (NO_3). De acordo com modalidades particulares específicas da presente invenção, a composição ou artigo catalítico da presente invenção pode ser usado em um processo catalítico que envolva a conversão de pelo menos um composto compreendendo pelo menos uma ligação de nitrogênio - oxigênio compreende Cu e Fe. O processo pode ser realizado por entrar em contato com o composto com um artigo catalítico de

acordo com uma modalidade da invenção.

[00107] Portanto, modalidades da presente invenção também estão relacionadas a um método para reduzir seletivamente os óxidos de nitrogênio NO_x ao fazer o contato de uma corrente que contém NO_x , com uma composição ou artigo catalítico de acordo com a presente invenção sob condições adequadas de redução; para um método de oxidação NH_3 , em particular de NH_3 não reagido ou em excesso em oxidação em sistemas diesel, ao fazer o contato de uma corrente contendo NH_3 com uma composição de catalisador ou artigo catalítico sob condições oxidantes apropriadas; para um método de decomposição de N_2O fazendo o contato de uma corrente contendo N_2O com uma composição de catalisador ou artigo catalítico sob condições adequadas de decomposição; para um método de controle das emissões em Sistemas Avançados de Emissão, tais como motores de ignição de compressão de carga homogênea (HCCI) fazendo o contato de uma corrente de emissão com uma composição ou artigo catalítico sob condições adequadas; para um processo de craqueamento catalítico de FCC fluido em que a composição é empregada como aditivo; para um método de conversão de um composto orgânico fazendo o contato de dito composto com a composição ou artigo catalítico em condições adequadas de conversão; para um processo de "fonte estacionária" em que a composição ou artigo catalítico é empregado.

[00108] Em conformidade, modalidades da presente invenção também referem-se a um método de seletivamente reduzir óxidos de nitrogênio NO_x , em que uma corrente gasosa contendo óxidos de nitrogênio NO_x , especificamente também contendo amônia e / uréia, é posto em contato com a composição ou artigo catalítico de acordo com a presente invenção, por exemplo, sob a forma de um artigo catalítico moldado, especificamente como um artigo catalítico moldado no qual o revestimento por imersão é depositado em um portador de refratário adequado, ainda mais especificamente em um

portador de "favo de mel".

[00109] Os óxidos de nitrogênio que são reduzidos usando o artigo catalítico de acordo com modalidades da presente invenção podem ser obtidos por qualquer processo, por exemplo, como uma corrente de gás residual. Entre outros, podem ser mencionadas as correntes de gás residuais conforme obtidas em processos para a produção de ácido adípico, ácido nítrico, derivados de hidroxilamina, caprolactame, glioxal, metil-glioxal, ácido glioxílico ou em processos de queima de materiais nitrogenosos.

[00110] Em modalidades específicas, o artigo catalítico de acordo com modalidades da presente invenção é usado como um catalisador moldado, ainda mais especificamente como um catalisador moldado no qual o revestimento por imersão é depositado em um portador refratário adequado, ainda mais especificamente em um portador de "favo de mel", para a redução seletiva de óxidos de nitrogênio NO_x , ou seja, para a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio. Em particular, a redução seletiva de óxidos de nitrogênio em que artigo catalítico de acordo com uma modalidade da presente invenção é empregado em uma corrente de gás de exaustão na presença amônia ou uréia. Enquanto a amônia é o agente redutor de escolha para plantas de energia estacionárias, ureia é o agente redutor de escolha para os sistemas SCR móveis. Normalmente, o sistema SCR é integrado no projeto do motor e do veículo e, também, normalmente, contém os seguintes componentes principais: Artigo catalítico SCR, incluindo o revestimento por imersão contendo o material da peneira molecular promovida por cobre e a peneira molecular promovida por ferro; um tanque de armazenamento de uréia; uma bomba de ureia; um sistema de dosagem de uréia; um bico/injetor de uréia; e uma unidade de controle respectiva.

[00111] Modalidades mais específicas referem-se ao uso de uma composição ou artigo catalítico para remoção de óxidos de nitrogênio NO_x dos gases de escape de motores de combustão interna, em particular os

motores diesel, que operam em condições de combustão com ar superior ao necessário para a combustão estequiométrica, ou seja, em um modo de operação de mistura pobre.

[00112] Portanto, modalidades da presente invenção também estão relacionadas a um método para a remoção de óxidos de nitrogênio NO_x de gases de exaustão dos motores de combustão interna, em particular os motores diesel, que operam em condições de combustão com ar superior ao necessário para combustão estequiométrica, ou seja, em condições de mistura pobre, em que uma composição ou artigo catalítico aqui descrito é empregado como material cataliticamente ativo.

[00113] A invenção será descrita com referência aos seguintes Exemplos não-limitantes. Antes de descrever várias modalidades exemplares da invenção, deve ser entendido que a invenção não é limitada aos detalhes da construção ou etapas de processo estabelecidos na seguinte descrição. A invenção é capaz de outras modalidades e de ser praticada ou ser realizada de várias maneiras.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1 – PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES E ARTIGOS DE CATALISADOR (Cu-CHA)

[00114] Um catalisador em pó Cu-CHA foi preparado pela mistura de 100g de CHA na forma de Na, tendo uma razão molar de alumina/sílica de 30, com 400 mL de uma solução de acetato de cobre (II) de cerca de 1,0 M. O pH foi ajustado para cerca de 3,5 com ácido nítrico. Realizou-se uma reação de troca iônica entre a CHA em forma de Na e os íons de cobre agitando a pasta a cerca de 80°C por cerca de 1 hora. A mistura resultante foi então filtrada para prover uma torta de filtro, e a torta de filtro foi lavada com água deionizada em três porções até que o filtrado ficou límpido e incolor, e a amostra lavada foi seca.

[00115] O catalisador de Cu-CHA obtido compreende CuO em uma

faixa de cerca de 2 a 3,5% por peso, conforme determinado pela análise do ICP. Uma pasta CuCHA foi preparada para 40% de sólidos alvo. A pasta foi moída e um ligante de acetato de zircônio em ácido acético diluído (contendo 30% ZrO_2) foi adicionado à pasta com agitação.

[00116] A pasta foi revestida em núcleos de cerâmica celulares 1”Dx3”L, tendo uma densidade celular de 400 cpsi (células por polegada quadrada) e uma espessura de parede de 6 mil. Os núcleos revestidos foram secos a 110° C por 3 horas e calcinados a cerca de 450° C por 1 hora. O processo de revestimento foi repetido uma vez para obter um carregamento de revestimento por imersão alvo na faixa de 2-3 g/in³.

Exemplo 2: PREPARAÇÃO de Ba-Cu-CHA

[00117] Ba-Cu-CHA é preparado pela adição em gotas da solução de Ba²⁺ +sal em uma pasta aquosa de Cu-CHA elaborada em conformidade com o exemplo 1. A torta de filtro de Cu-CHA obtida no exemplo 1 foi esmagada e então calcinada a 600° C, durante 4 h. Uma pasta aquosa foi então preparada para 45% de sólidos alvo, seguida pela adição de 2,5% de ligante ZrOAc com base em sólidos de zeólito. A mistura foi bem misturada e em seguida foi moída. Uma solução de Ba(OAc)₂ (30 mL, g 0,00822 por grama de zeólito para carregamento de BaO 0.5% em peso) foi adicionada gota a gota à pasta aquosa com agitação. O pH foi ajustado para 4,5 usando solução de 15% de hidróxido de amônio. A pasta foi rolada durante a noite (durante pelo menos 12 horas) para a troca de íons in situ de Ba²⁺.

EXEMPLO 3-PREPARAÇÃO de Fe-CHA

[00118] Ferro é incorporado ao CHA de sódio através da troca de íons Fe a 60 ° C por 2 horas a pH 4. A mistura é então lavada com água deionizada, filtrada e seca ao ar/vácuo. Uma pasta é preparada de Fe-CHA para 45% de sólidos alvo, e 5% de ligante ZrOAc é adicionado com base nos sólidos de zeólito. A pasta é bem misturada e em seguida moída para D₉₀% de 7-10 microns.

EXEMPLO 4 – PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO POR IMERSÃO
CONTENDO Fe-CHA + Cu-CHA e Fe-CHA + Ba-Cu-CHA

[00119] A pasta de Fe-CHA é então adicionada à pasta Ba-Cu-CHA numa razão de 2:1 Cu-CHA:Fe-CHA. Da mesma forma, uma segunda amostra é feita pela adição de pasta Fe-CHA à pasta de Cu-CHA na razão de 2:1 Cu-CHA:Fe-CHA. As lamas são bem misturadas, e o pH é ajustado para 4,5 com 15% de hidróxido de amônio. A mistura é então revestida em substratos para um carregamento de revestimento por imersão de 3g/in³. O revestimento por imersão é secado sob ar a 130° C por 5 min. Um segundo revestimento é então aplicado. Após o revestimento final, o substrato é calcinado a 450° C durante 1 hora.

EXEMPLO 5A e 5B- Revestimento por imersão de Fe-CHA e Cu-CHA

[00120] Um revestimento por imersão mesclado foi preparado ao misturar-se o revestimento por imersão dos exemplos 1 e 3 em uma razão de Cu-CHA para Fe-CHA de 2:1 para prover uma mistura de revestimento por imersão homogênea. Esta amostra foi designada como 5A. A amostra 5B compreendia uma mescla homogênea de 5/1 de Cu-CHA para Fe-CHA-CHA.

EXEMPLOS DE REFERÊNCIA

[00121] Um revestimento por imersão mesclado foi preparado ao misturar-se o revestimento por imersão do exemplo 1 e Fe-MFI (4% Fe, SAR 27) em uma razão de Cu-CHA para Fe-MFI de 2:1 para prover uma mistura de revestimento por imersão homogênea.

[00122] Um revestimento por imersão em camadas foi preparado em uma amostra principal descrita acima, na razão de peso de 2:1 de Cu-CHA para Fe-CHA preparado de acordo com os exemplos 1 e 3 acima. Duas amostras de zoneamento foram elaboradas pela colocação de Cu-CHA em uma zona de frente e Fe-CHA numa zona traseira na razão de 2:1 Cu-CHA para Fe-CHA. Outra amostra de zoneamento foi elaborada na configuração inversa, com Fe-CHA na zona frontal e a razão de 2:1 Cu-CHA para Fe-CHA.

EXEMPLO 6 – TESTES

[00123] A eficiência e seletividade da redução catalítica seletiva (SCR) de Óxidos de nitrogênio de um núcleo de catalisador novo foi medida pela adição de uma mistura de alimentação de gás de 500 ppm de NO, 500 ppm de NH₃, 10% de O₂, 5% de H₂O, equilibrada com N₂ a um reator de estado estacionário, contendo um núcleo de catalisador 1 D "x 3"L. A reação foi realizada em uma velocidade espacial de 80.000 hr⁻¹ através de uma faixa de temperatura de 150°C a 460°C.

[00124] As amostras foram hidrotermicamente envelhecidas na presença de 10% H₂O a 750°C por 15 horas, seguido de medição da eficiência e seletividade da SCR de óxidos de nitrogênio pelo mesmo processo como o descrito acima para a avaliação de SCR em um núcleo de catalisador novo.

[00125] A figura 1 mostra a conversão do NO_x versus temperatura para as amostras, o que mostra que a mistura uniforme de Cu-CHA + Fe-CHA exibiu o melhor desempenho. Conforme observado acima, todas as combinações misturadas/em camadas/zonadas foram preparadas com razões de 2:1 de Cu-CHA:Fe-CHA. No entanto, a mistura uniforme claramente superou todas as outras amostras a 200 ° C e 600 ° C, para a conversão de NO_x.

EXEMPLO 7 - MAIS TESTES De MOTOR

[00126] Teste de estado estacionário de SCR de amostras envelhecidas foram testados em um parâmetro de motores (motor de 6 cilindros de 3L Diamler OM642) seguido de catalisador de oxidação de Diesel (DOC) filtro de fuligem catalítico (CSF) a montante para catalisadores de redução catalítica seletiva (SCR): DOC: 120 g/ft³ de metal de grupo de platina, Pt/Pd = 1/1, 5.66 X 3" 400/6; CSF: 39 g/ft³ de Pt e Pd na razão Pt/Pd de 3/1, 5.66 X 6". Os dados de teste de estado estacionário são mostrados na tabela e Figura 1 abaixo. As amostras foram envelhecidas usando o envelhecimento de forno:

15h / 750° C hidrotermal. Na tabela abaixo, "estado estacionário" refere-se a quando não há qualquer restrição quanto à amônia não reagida ou em excesso.

[00127] Na tabela abaixo, eficiência de NO_x foi comparada com uma amostra de Cu-CHA. Na tabela, os valores mostram o aumento ou diminuição percentual de conversão de NO_x em uma determinada condição em relação ao Cu-CHA. Assim, por exemplo, o exemplo 5 mostrou melhor conversão de NO_x em 3% para execução 1, melhor conversão de NO_x em 6% para execução 2, melhor conversão de NO_x em 3% do que execução 3 e melhor conversão de NO_x em 10% para execução 4 do que exemplo 1. Os dois zeólitos de pequenos poros em um revestimento por imersão homogêneo mostraram muito melhores conversões de NO_x para cada execução em comparação com Cu-CHA sozinho ou com uma mistura de Cu-CHA com Fe-MFI.

Amostra	Execução 1	Execução 2	Execução 3	Execução 4
	NO _x Eff. 230°C @ 0.5 g/L NH ₃	NO _x Eff.230°C 10 ppm NH ₃ não reagida ou em excesso	(estado estacionário)	(estado estacionário)
A: Cu-CHA	0	0	0	0
B:	+3	+6	+3	+10
C: Ba-Cu-CHA+Fe-CHA	+3	+7	+4	+10
DCu-CHA+ Fe-MFI)	-6	-10	-14	+1

[00128] Amônia não reagida ou em excesso (slip) foi medida e amostras de mistura uniforme de CHA-Ba-Cu + Fe-CHA mostram o menor NH₃ não reagido ou em excesso em comparação a outras amostras a 230 ° C. Assim, uma composição contendo uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por Fe e uma peneira molecular de poros pequenos de 8-anéis promovida por Cu provê desempenho otimizado em significativamente menor nível de enchimento de NH₃ versus Cu-SSZ13 e

outros exemplos, que fornecerão um excelente desempenho para LDD e outros motores de queima de mistura pobre de serviço leve.

EXEMPLO 8 – TESTE DE MOTOR ADICIONAL

[00129] O exemplo 5A foi submetido a teste de HDD FTP em um motor Cummins 2008 300HP ISC com sistema de catalisador composto de catalisadores DOC, CSF, SCR_s e AMOX. A Figura 2 mostra a configuração do sistema de catalisador usada neste teste de motor de FTP de HDD. Avaliações foram concluídas tomando em conta nove ciclos consecutivos de FTP (ciclos 1 e 2 foram ciclos de estabilização usados para estabelecer o equilíbrio. Ciclos de 3 a 5 foram ciclos de equilíbrio para avaliar o desempenho de equilíbrio. O Ciclo 6 foi ciclo ativo com temperatura máxima de 550 ° C. Ciclos de 7 a 9 foram ciclos de recuperação para avaliar a recuperação de desempenho após a exposição à alta temperatura, similar à temperatura de entrada do SCR após uma regeneração do filtro ativa para queimar fuligem). A Figura 3 mostra a entrada do perfil de temperatura de SCR1 para todos os ciclos de FTP. Injeção de uréia foi feita para manter a razão de NSR = 1.0, NH₃NO_x. Foram utilizados dois filtros de fuligem catalíticos (QCA) com diferentes razões de Pt/Pd (10:1 e 4:1) a carga total de PGM de 5g/ft³ a montante de catalisadores SCR para gerar duas razões diferentes de NO₂/NO_x (0.456 com 10:1 e 0,285 com 4:1) no caminho de escape, durante o teste. A Figura 4 mostra a entrada de perfil de temperatura para SCR1 quando o teste é feito com embebição (uma etapa de resfriamento, a 160° C, é aplicada antes de cada ciclo) e sem embebição. O estado da técnica SCR1 e SCR2 foram dois catalisadores de chabazita de cobre diferentes que não continha uma segunda peneira molecular de pequenos poros de 8-anéis promovida por ferro. Desverdecimento foi feito por 2 horas/650°C com regeneração ativa. Envelhecimento foi feito por regeneração ativa□100hours/650 C com injeção de uréia.

[00130] A figura 5 é um gráfico de barras mostrando dados de motor

dos ciclos 3-5 FTP de equilíbrio, de conversão de NO_x e constituição N₂O para amostras novas de exemplo 5A sem embebição e estado da técnica fresca SCR1. Para cada amostra em figuras 5 a 8, a barra à esquerda é a conversão de NO_x e a barra da direita é a N₂O de saída. A Figura 6 é um gráfico de barras mostrando dados do motor, ciclos de equilíbrio FTP #3-5, de conversão de NO_x e constituição N₂O para amostras envelhecidas de exemplo 5A com embebição e SCR1 novo de estado da técnica. A figura 7 é um gráfico de barras mostrando dados de motor, ciclos 3-5 FTP de equilíbrio, de conversão de NO_x e constituição N₂O para amostras novas de exemplo 5A com embebição e SCR1 novo de estado da técnica. A figura 8 é um gráfico de barras mostrando dados de motor, ciclos #3-5 FTP de equilíbrio, conversão de NO_x e constituição N₂O para amostras envelhecidas de exemplo 5A com embebição e SCR1 envelhecido de estado da técnica. A figura 9 é um gráfico de barras mostrando dados de motor dos ciclos 3-9 FTP, de conversão de NO_x para amostras novas de exemplo 5A sem embebição e NO₂/NO_x de 0,5 e SCR2 novo de estado da técnica. A figura 10 é um gráfico de barras mostrando dados de motor de ciclos #3-9 FTP, conversão de NO_x para amostras envelhecidas de exemplo 5A sem embebição e NO₂/NO_x de 0,5 e SCR2 envelhecido de estado da técnica. A figura 11 é um gráfico de barras mostrando dados de motor, constituição N₂O específica de frenagem, dos ciclos 3-9 FTP para amostras novas de exemplo 5A sem embebição e NO₂/NO_x de 0,5 e SCR2 novo de estado da técnica. A figura 12 é um gráfico de barras mostrando dados de motor, constituição N₂O específica de frenagem, dos ciclos 3-9 FTP para amostras envelhecidas de exemplo 5A sem embebição e NO₂/NO_x de 0,5 e SCR2 antigo de estado da técnica. Todos os valores de conversão de NO_x são expressos em porcentagem (%) e constituição N₂O é expresso em gramas por hora de cavalos de potência de frenagem (g/bhph).

[00131] Com base em dados de teste de motor HDD FTP, desempenho

SCR, conversão de NO_x, da estado da técnica nova e exemplo 5A são comparáveis para ciclos FTP de 3 a 5 de equilíbrio, com e sem embebição (figuras 5 e 7). Similarmente, a conversão de NO_x, da estado da técnica envelhecida e exemplo 5A são comparáveis a ciclos FTP 3 a 5 de equilíbrio com e sem embebição (figuras 6 e 8). Em geral, a condição sem embebição resulta em maior desempenho versus testes com embebição. Também, maior concentração de NO₂ no caminho de gás gera mais N₂O (figuras 5 a 8). No entanto, catalisador de exemplo 5A produz significativamente menos N₂O ambos em altos e baixos níveis de NO₂/NO_x vs catalisador da estado da técnica (figuras 5 a 8, 11 e 12). No ciclo ativo quente 6, a melhoria de desempenho de exemplo 5A é aparente, desverdiçada + 9% e envelhecida + 3%, versus estado da técnica SCR2 (figuras 9 e 10). Em ciclos de recuperação 7-9, as amostras do exemplo 5A desverdiçado e envelhecido consistentemente mostram melhor desempenho versus estado da técnica SCR2 (figuras 9 e 10). Em todos os ciclos e como novo e envelhecido, exemplo 5A tem constituição de N₂O mais baixa versus estado da técnica SCR1 e SCR2 (figuras 5 a 8, 11 e 12).

[00132] As referências ao longo de toda esta especificação a "a modalidade", "determinadas modalidades", "uma ou mais modalidades ou "uma modalidade" significa que um recurso, uma estrutura, um material ou uma característica particular descrita em conexão com a modalidade está incluída em pelo menos uma modalidade da invenção. Assim, a presença de frases como "em uma ou mais modalidades", "em determinadas modalidades", "na modalidade" ou "em uma modalidade" em vários lugares ao longo desta especificação não é necessariamente uma referência à mesma modalidade da invenção. Além disso, os recursos, estruturas, materiais e características específicos podem ser combinados de qualquer maneira apropriada em uma ou mais modalidades.

[00133] Embora a invenção deste documento tenha sido descrita com

referência a modalidades particulares, deve-se compreender que essas modalidades são meramente ilustrativas dos princípios e aplicações da presente invenção. Será evidente para aqueles versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas nos métodos e aparatos da presente invenção sem se afastar do espírito e do escopo da invenção. Assim, pretende-se que a presente invenção inclua as modificações e variações que estejam no escopo das reivindicações em anexo e seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo de redução catalítica seletiva para catalisar a redução de óxidos de nitrogênio na presença de um agente redutor, caracterizado pelo fato de que compreende uma composição de revestimento contendo tanto uma primeira peneira molecular de troca iônica de poros pequenos de 8 anéis com pelo menos cerca de 1,5 % em peso de cobre quanto uma segunda peneira molecular de troca iônica de poros pequenos de 8 anéis com pelo menos cerca de 1 a cerca de 10% em peso de ferro,

em que a primeira peneira molecular de troca iônica de poros pequenos de 8 anéis com cobre tem um tipo de estrutura CHA; e

em que a segunda peneira molecular de troca iônica de poros pequenos de 8 anéis com ferro é um zeólito de aluminossilicato tendo a estrutura cristalina de CHA.

2. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis promovida com cobre tem a estrutura cristalina de CHA.

3. Artigo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a primeira peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis promovida com cobre que tem a estrutura cristalina de CHA é selecionada de um zeólito de aluminossilicato, um borossilicato, um galossilicato, um SAPO, um AIPO, um MEAPSO e um MeAPO.

4. Artigo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a primeira peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis promovida com cobre é selecionada do grupo que consiste em SSZ-13, SSZ-62, chabazita natural, zeólito K-G, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, e ZYT-6.

5. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis promovida com cobre compreende adicionalmente um componente de bário.

6. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada de composição de revestimento é disposta em um substrato.

7. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis promovida com cobre e a segunda peneira molecular de poros pequenos promovida com ferro estão presentes em uma razão em peso na faixa de 1:1 a 10:1 da primeira peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis para a segunda peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis.

8. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis e a segunda peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis são, cada uma, selecionadas de SSZ-13 e SSZ-62 e estão presentes em uma razão em peso na faixa de 1:1 a 10:1 da peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis para a segunda peneira molecular de poros pequenos de 8 anéis.

9. Método para reduzir seletivamente óxidos de nitrogênio (NO_x), o método caracterizado pelo fato de que compreende contactar uma corrente de gás de escape contendo NO_x com o artigo catalítico de redução catalítica seletiva como definido na reivindicação 1, na presença de um agente redutor, a uma temperatura entre 200°C e 600°C.

FIGURA 1

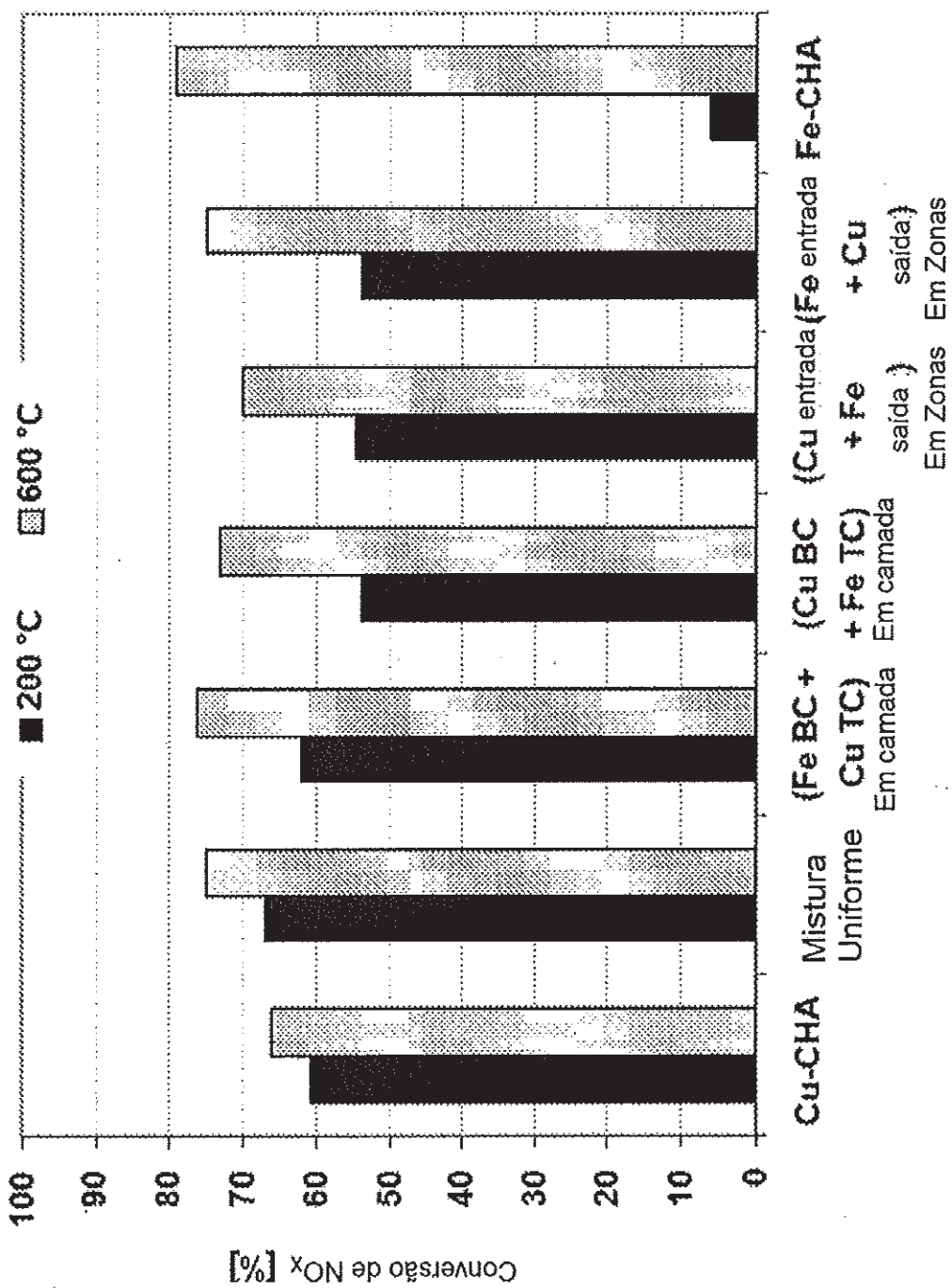


FIGURA 2

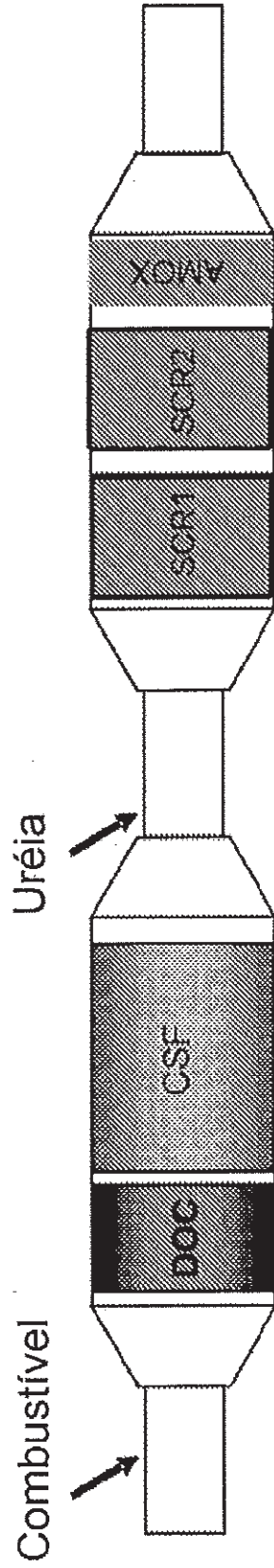


FIGURA 3

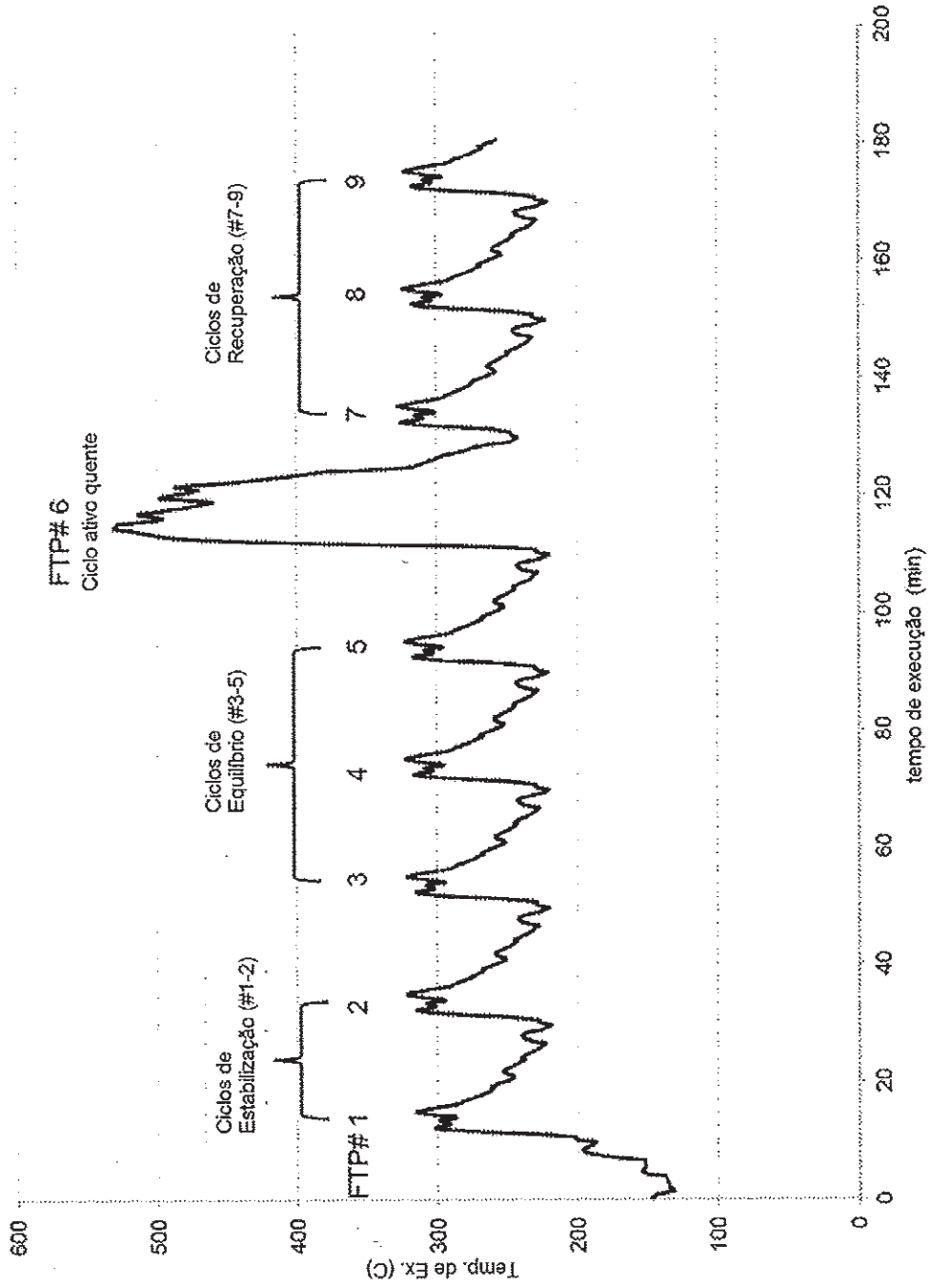


FIGURA 4

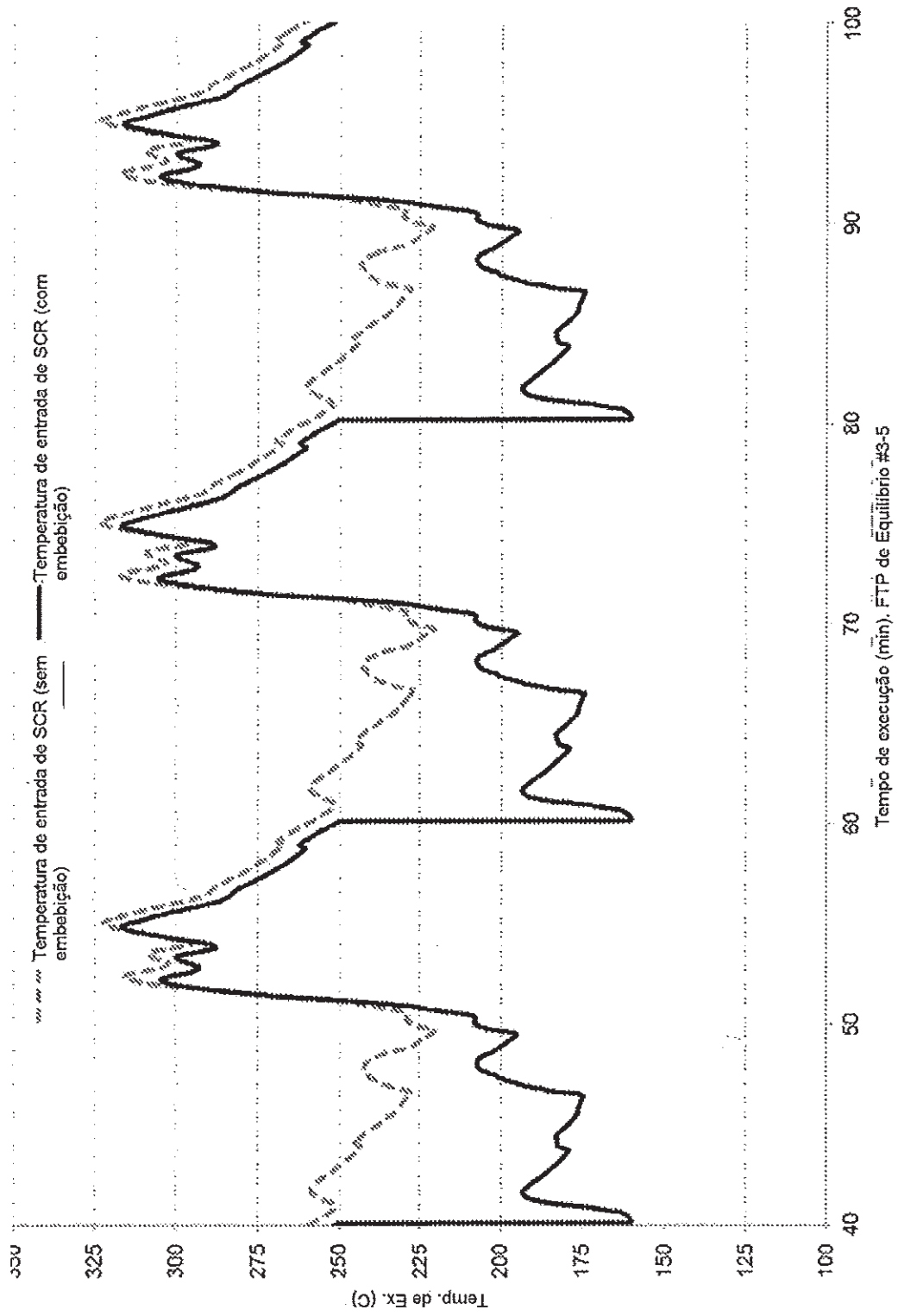


FIGURA 5

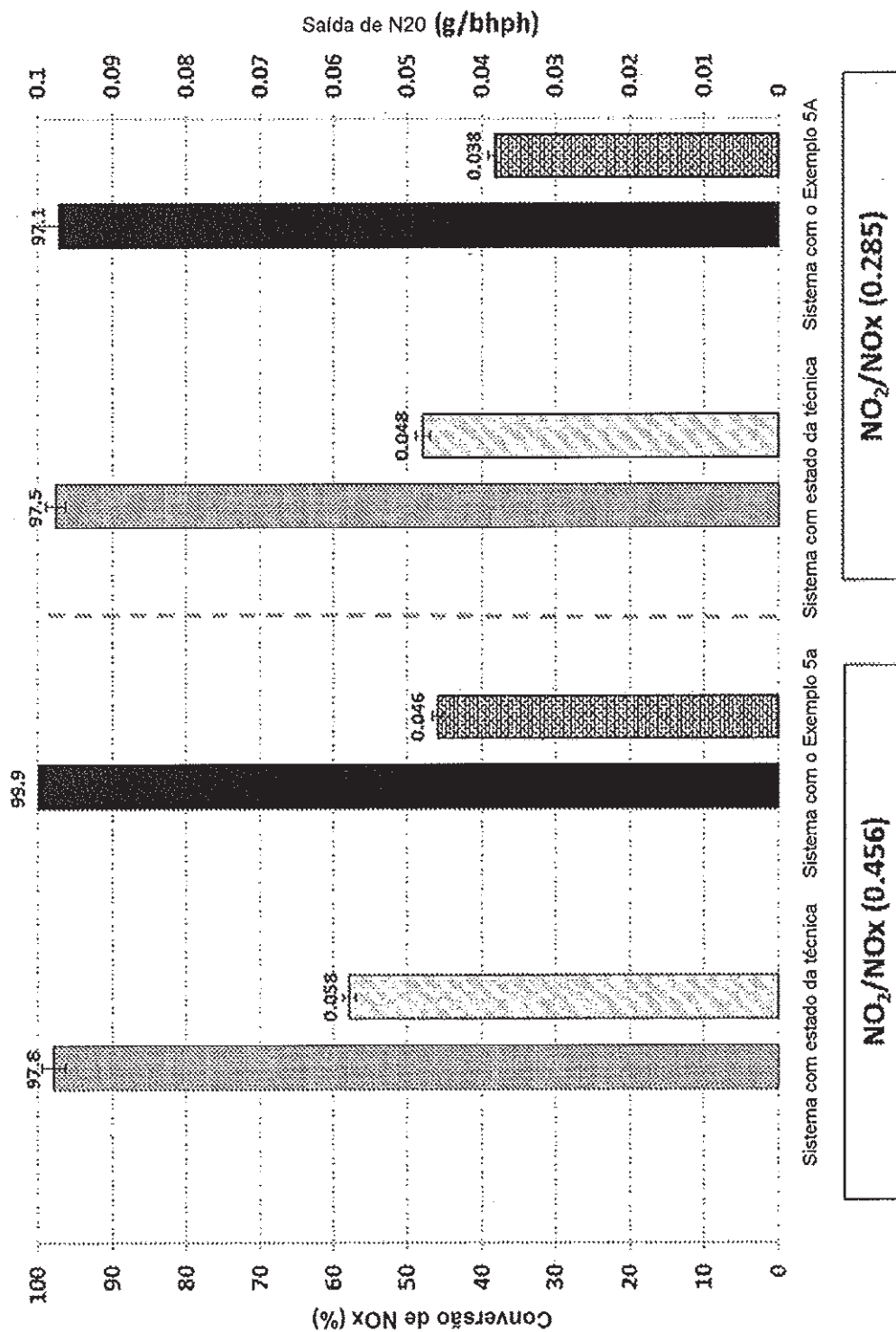


FIGURA 6

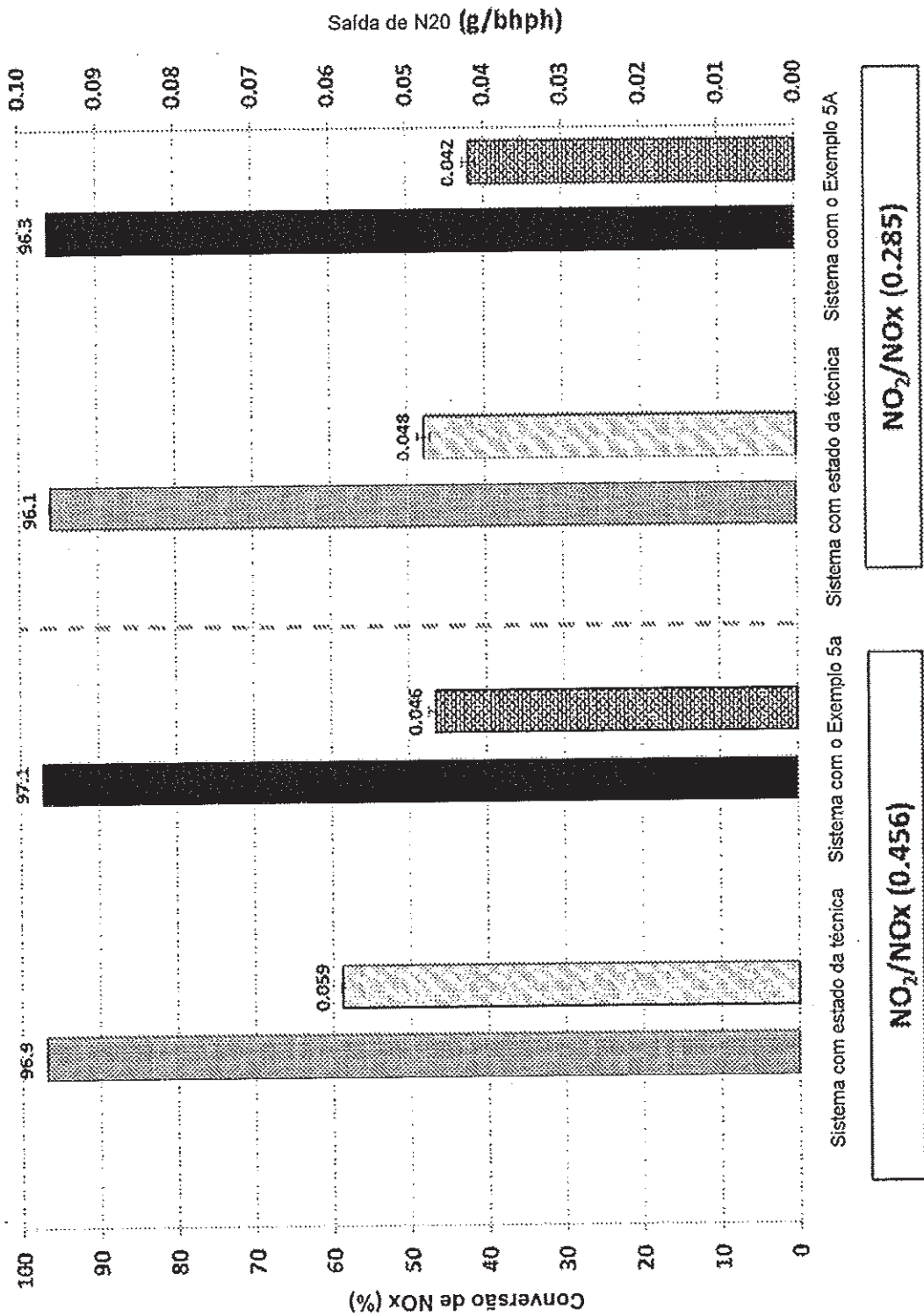


FIGURA 7

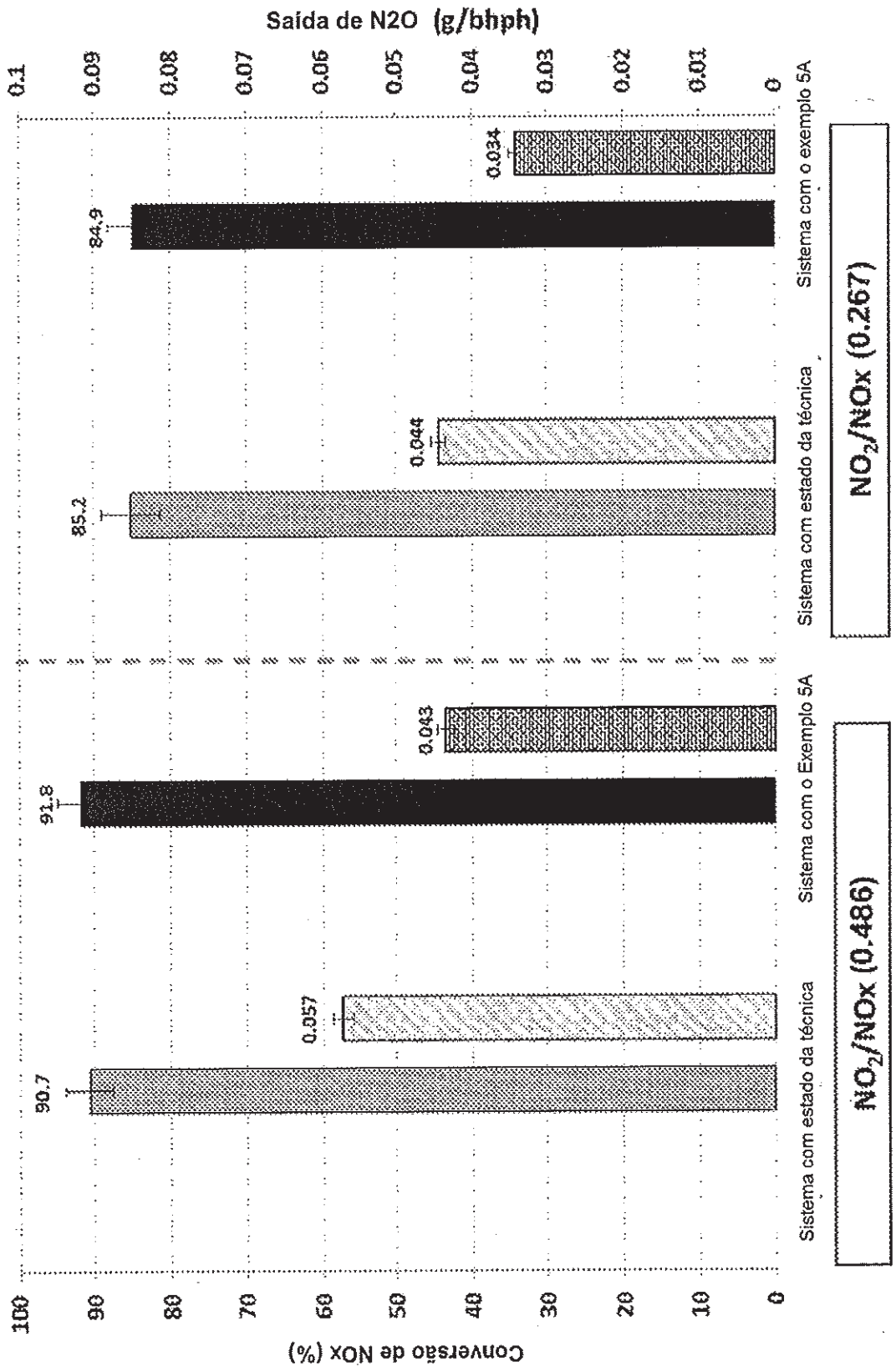
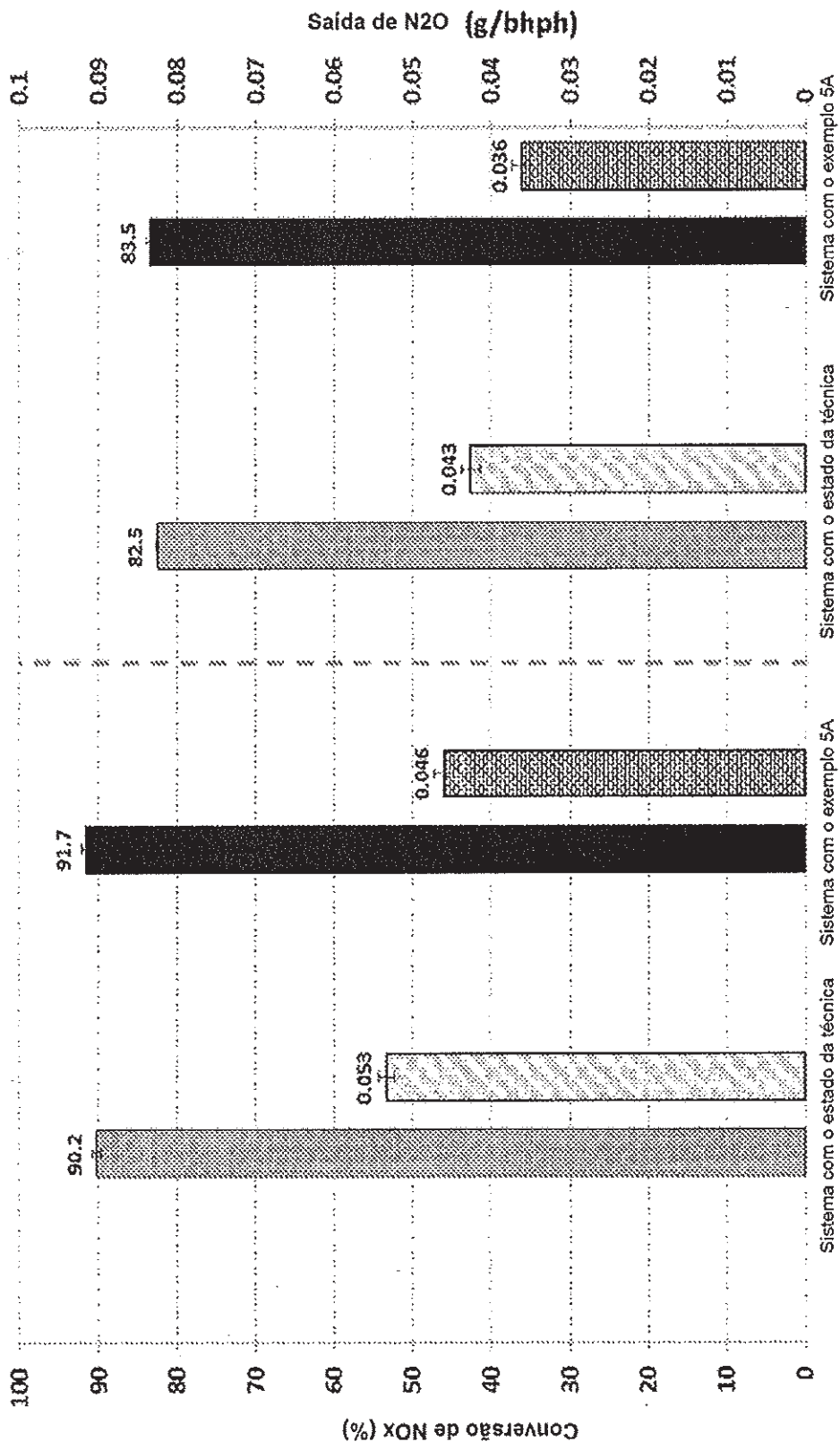


FIGURA 8



NO₂/NOx (0.497)

NO₂/NOx (0.253)

FIGURA 9

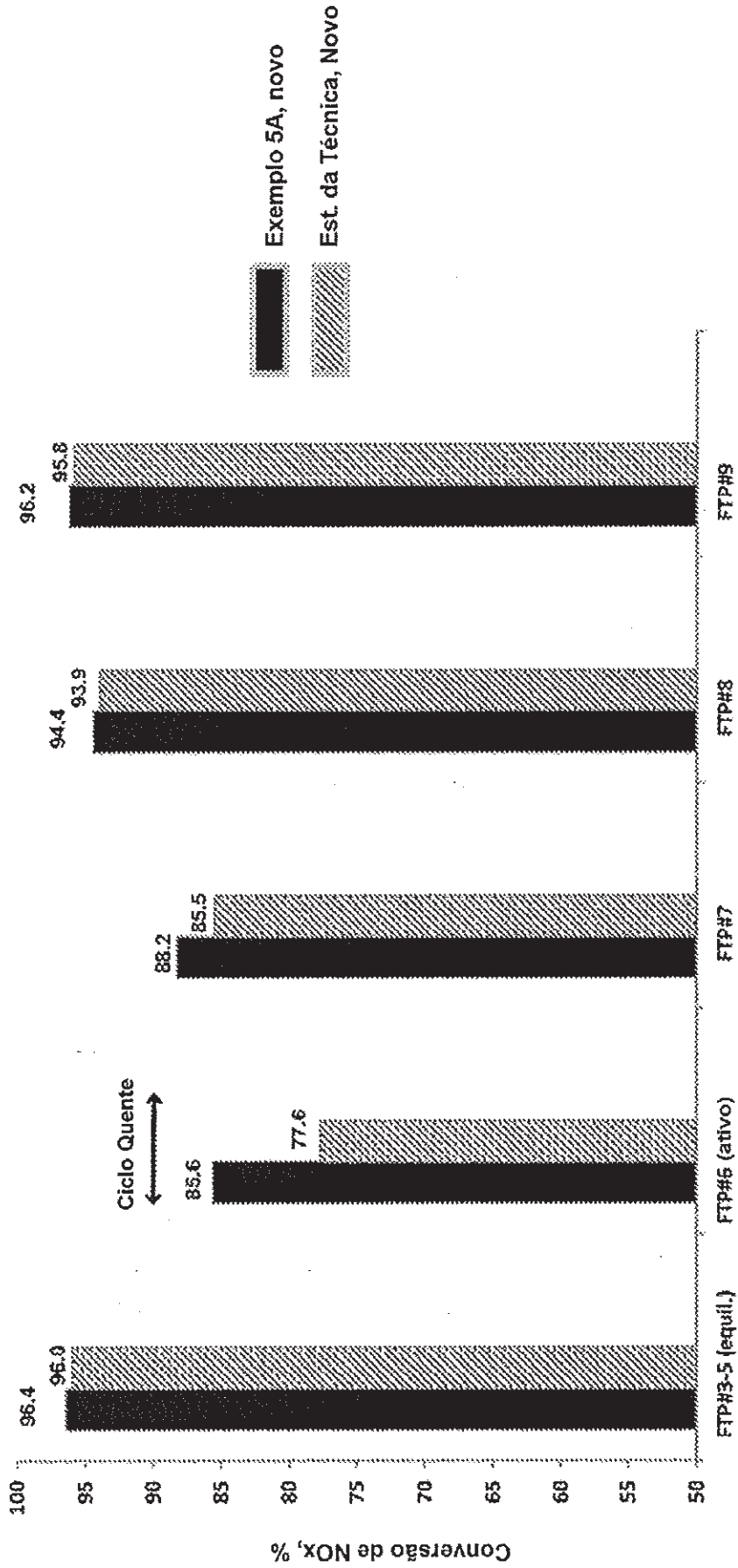


FIGURA 10

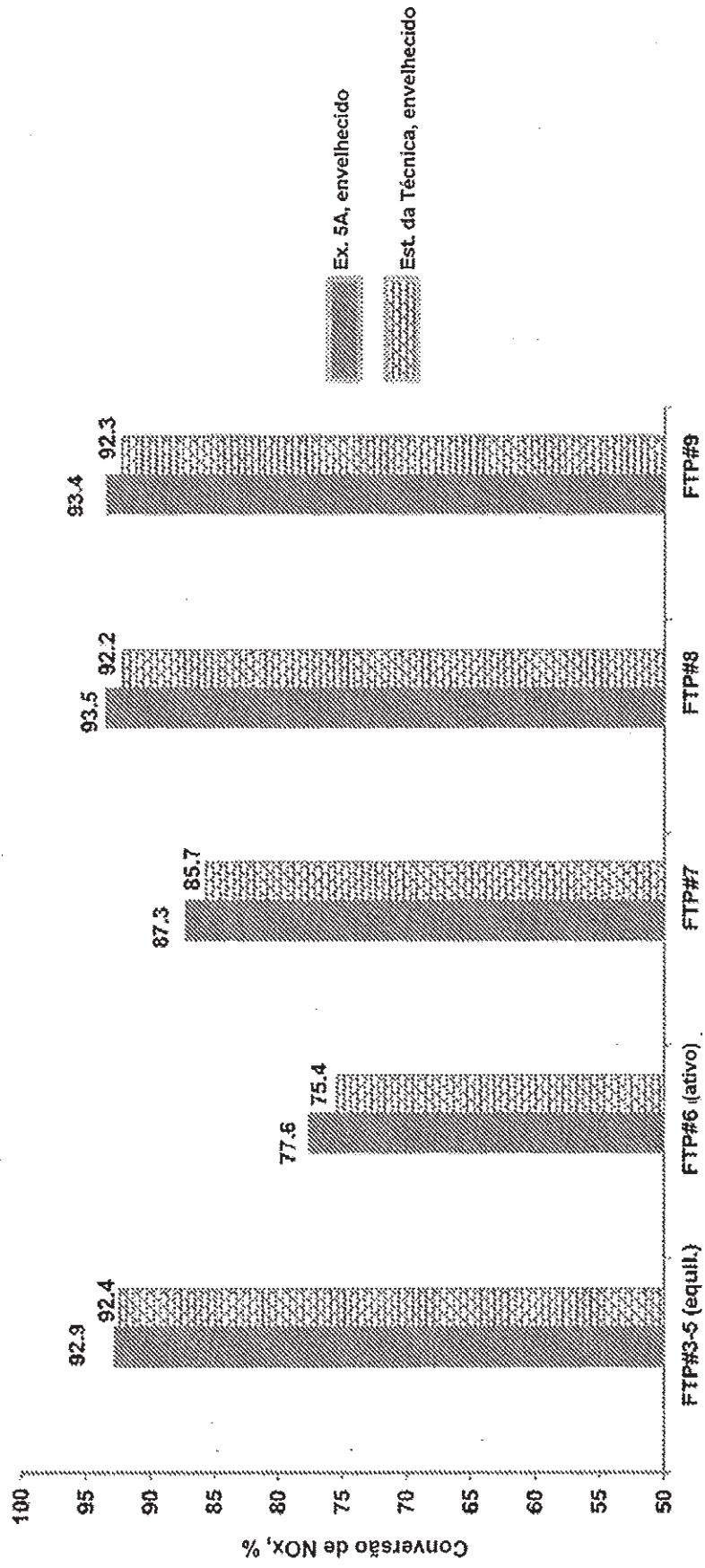


FIGURA 11

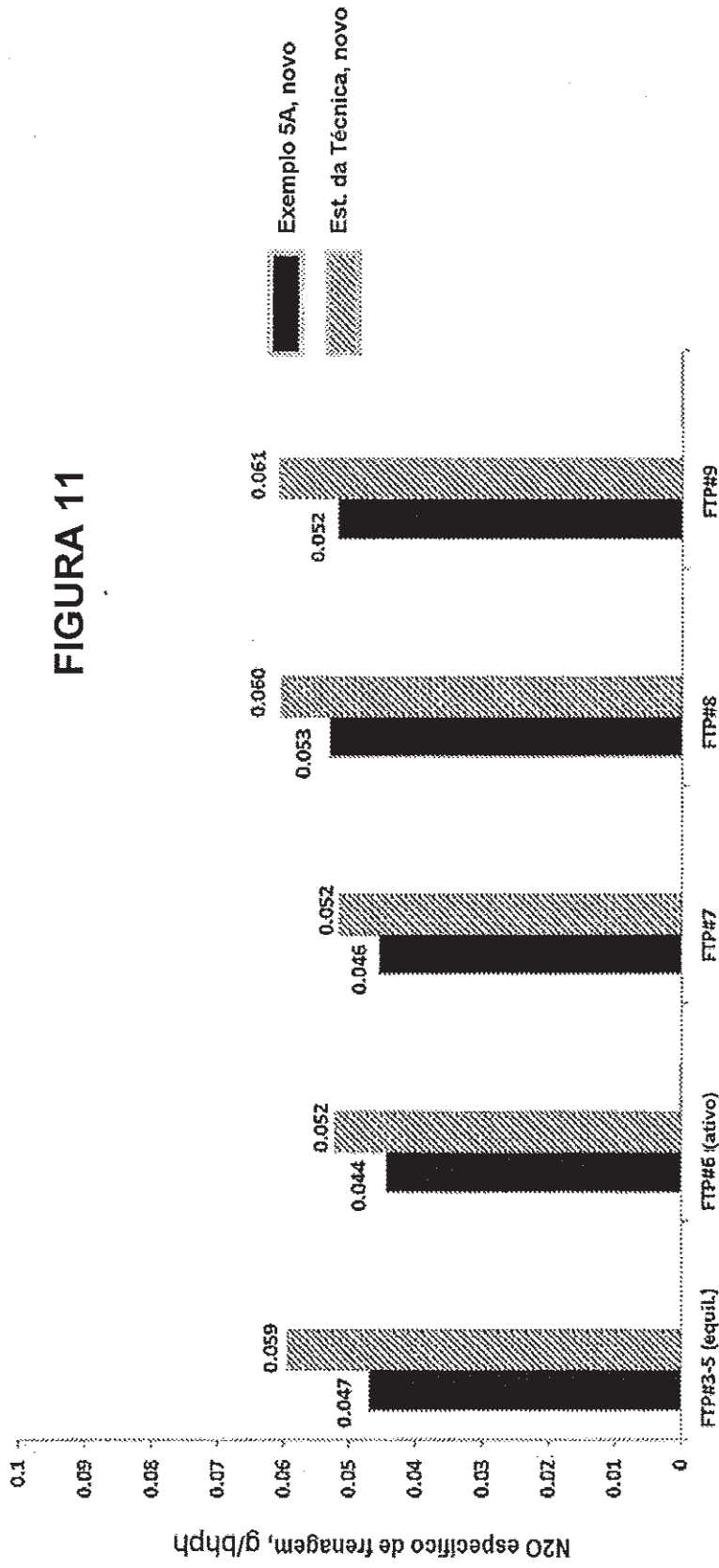


FIGURA 12

