



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

(11) BR 112016022174-5 B1



(22) Data do Depósito: 27/03/2015

(45) Data de Concessão: 01/02/2022

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE SCR COM BASE EM ZEÓLITO EXTRUDADO

(51) Int.Cl.: B01J 35/04; B01J 37/00; B01J 37/10; B01J 29/04; B01J 29/08; (...).

(30) Prioridade Unionista: 27/03/2014 DE 10 2014 205 760.4.

(73) Titular(es): JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY.

(72) Inventor(es): JUERGEN BAUER; RALF DOTZEL; JÖRG WERNER MÜNCH.

(86) Pedido PCT: PCT GB2015050951 de 27/03/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/145181 de 01/10/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/09/2016

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UM CATALISADOR EXTRUDADO, E, CATALISADOR Para ser capaz de produzir um catalisador SCR (2), em particular um que tenha uma fração de zeólito (Z) como fração cataliticamente ativa, em um processo confiável e ao mesmo tempo alcançar uma boa atividade catalítica do catalisador (2), uma fração de aglutinante inorgânico (B), que é cataliticamente inativa no estado de partida e que foi tratada para desenvolver a atividade catalítica é misturada em uma composição de catalisador (4). O componente aglutinante inorgânico para a fração de aglutinante (B) é, no estado partida, preferivelmente de partículas porosas (10), em particular diatomito, que exibe mesoporosidade. Para efetuar a ativação catalítica, as partículas individuais (10) tanto são revestidas com uma camada cataliticamente ativa (12) quanto transformadas em um zeólito cataliticamente ativo (14) com a manutenção da mesoporosidade.

PROCESSO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE SCR COM BASE EM ZEÓLITO EXTRUDADO

[001] A invenção se refere a um processo para a produção de um catalisador extrudado e também um catalisador como tal, em particular um catalisador de SCR.

[002] Para reduzir óxido de nitrogênio em gases de exaustão a partir tanto de plantas de combustão estacionárias quanto móveis, em particular em veículos a motor, a redução catalítica seletiva conhecida (SCR) é usada. Nesta, óxidos de nitrogênio são reduzidos na presença de amônia e oxigênio para nitrogênio. Vários tipos e sistemas de catalisador são conhecidos em princípio para acelerar esta reação. Uma classe de catalisadores que recentemente está em foco, especialmente para o uso móvel em veículos a motor, são catalisadores com base em zeólito. Menção aqui deve ser feita, em particular, de zeólitos de troca de ferro ou cobre, preferivelmente do tipo ZSM-5 (MFI), beta (BEA), chabazita (CHA), ou ainda zeólitos adicionais que possuem as estruturas de cadeia principal AEI, ERI, FER como componentes cataliticamente ativos.

[003] Devido a sua morfologia específica tendo uma alta microporosidade por unidade de volume, os zeólitos possuem uma área de superfície comparativamente grande de forma que elas são adequadas para uma construção compacta. A atividade catalítica também é aumentada pelos íons de cobre ou ferro incorporados.

[004] Os conversores catalíticos atualmente usados em veículos a motor são comumente revestimentos laváveis de catalisador revestidos em substratos cerâmicos inertes, particularmente substratos cerâmicos de favo de mel. Alternativamente, conversores catalíticos modernos podem ser catalisadores cerâmicos extrudados, tipicamente na forma de um corpo de favo de mel. Em operação, o gás de exaustão a ser limpo escoa através dos canais na superfície revestida ou corpo de catalisador extrudado.

[005] Aqui, em princípio, uma distinção é feita entre extrudados totalmente ativos e suportes revestidos, conhecidos como “revestimentos laváveis”. No caso de extrudados totalmente ativos, o corpo extrudado é compreendido de uma composição de catalisador cataliticamente ativo, isto é, as paredes de canal individual do catalisador são feitas de material cataliticamente ativo sólido. No caso de revestimentos laváveis, um corpo de suporte extrudado cataliticamente inerte é revestido com o material de catalisador cataliticamente ativo real. Geralmente isto é efetuado mergulhando o corpo de suporte extrudado em uma suspensão contendo o catalisador material.

[006] Para produzir o corpo de catalisador extrudado, uma composição de extrusão cerâmica em que as propriedades reológicas foram definidas de forma a ser adequada para o processo de extrusão em geral é provida.

[007] Esta composição de extrusão é uma composição plástica (isto é, facilmente conformada ou moldável), viscosa. Para definir as propriedades reológicas desejadas da composição de extrusão e ainda as propriedades mecânicas do extrudado, aglutinantes ou aditivos tipicamente são adicionados à composição de extrusão.

[008] No caso de extrudados totalmente ativos, o componente cataliticamente ativo está presente na composição de extrusão. No caso de catalisadores convencionais que estão baseados, por exemplo, no sistema de dióxido de titânio/pentóxido de vanádio, a proporção de aglutinante tipicamente está na faixa de poucos por cento em peso, por exemplo, na faixa de 2 a 10% em peso.

[009] No entanto, quando zeólitos são usados como componente cataliticamente ativo, extrusão é tornada mais difícil já que os zeólitos são comparativamente difíceis de extrudar por causa de suas propriedades específicas e a sua morfologia. Um problema adicional também é a

estabilidade mecânica reduzida de sistemas de catalisador com base em zeólito. Em luz deste conhecimento, é necessário que, em comparação com os sistemas de dióxido de titânio/pentóxido de vanádio, proporções significativamente maiores de aglutinante sejam usadas de maneira a definir as propriedades reológicas apropriadas para a extrusão e para alcançar estabilidade mecânica suficiente.

[0010] No entanto, isto gera uma diminuição global no componente cataliticamente ativo com relação ao catalisador total, de forma que a atividade catalítica específica por unidade de volume é reduzida no geral como um resultado de proporção aumentada de aglutinante.

[0011] Para os presentes propósitos, um aglutinante em geral é um componente que fornece a estabilidade e força de catalisador terminado após um processo de sinterização. A forma aglutinante, em particular, liga de maneira sinterizada com o componente cataliticamente ativo ou gera interligação mecânica destes componentes.

[0012] Prosseguindo a partir disto, é um objetivo da invenção tornar possível um catalisador com base preferivelmente em zeólito, em particular um catalisador de SCR, que exibe uma alta atividade catalítica e preferivelmente também pode ser extrudado em um processo confiável.

[0013] O objetivo é alcançado de acordo com a invenção por um processo para a produção de um catalisador extrudado, em particular um catalisador de SCR, tendo as funcionalidades da reivindicação 1. Aqui, uma composição de catalisador a ser extrudada é provida e é extrudada para produzir um corpo de catalisador. Para definir propriedades reológicas necessárias para a extrusão, a composição de catalisador compreende uma fração de aglutinante composta de pelo menos um componente de aglutinante inorgânico consistindo de partículas. A fração de aglutinante inicialmente é cataliticamente inativa em um estado de partida, com pelo menos parte desta fração de aglutinante que cataliticamente está ativa no estado de partida sendo

tratado para desenvolver atividade catalítica. Para os presentes propósitos, estado de partida quer dizer o estado pulverulento do componente aglutinante.

[0014] Este processo está baseado primeiramente na ideia de uso de uma alta proporção de um aglutinante inorgânico de maneira a garantir estabilidade desejada do corpo de catalisador conformado final. O uso de componentes de aglutinante inorgânico adequados garante que o processo de extrusão é tornado possível de uma maneira confiável.

[0015] Adicionalmente, a invenção é com base na ideia de fazer a atividade catalítica do catalisador suficientemente alta apesar de proporção de aglutinante comparativamente alta necessária originando a atividade catalítica de pelo menos um componente aglutinante inicialmente inativo por meio de um tratamento adequado. Este tratamento preferivelmente é realizado antes de misturar a fração de aglutinante para a composição de catalisador a ser extrudada. Estes componentes de aglutinante inorgânico misturados para a composição de catalisador em geral são um material mineral pulverulento consistindo de partículas individuais. Estas partículas em pó, portanto, preferivelmente são tratadas de maneira a alcançar a ativação catalítica desejada das partículas inicialmente cataliticamente inertes antes de misturar para a composição de catalisador. Portanto, quando o termo “partículas” é empregado na sequência, se quer dizer tais partículas em pó.

[0016] No geral, isto permite um catalisador que pode ser extrudado tendo alta estabilidade e alta atividade catalítica a ser produzida em um processo confiável.

[0017] Em uma modalidade útil, um componente cataliticamente ativo convencional é misturado em adição ao componente aglutinante para a composição de catalisador. Isto preferivelmente é um zeólito cataliticamente ativa e/ou uma peneira molecular cataliticamente ativa. Para o propósito da presente invenção, zeólitos em geral são zeólitos como para o atlas do zeólito de *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)*.

Além das zeólitas Al-Si clássicas, estas também incluem, em particular, os tipos de zeólito SAPO e AlPO. O catalisador, portanto, é preferivelmente um catalisador com base em zeólito.

[0018] Como uma alternativa, um sistema de titânio - vanádio ou ainda um sistema de óxido misturado, por exemplo, um com base em óxidos misturados com cério - zircônio, é usado como componente cataliticamente ativo.

[0019] As propriedades reológicas da composição de catalisador são influenciadas de maneira decisiva pela forma geométrica, isto é, a morfologia das partículas adicionadas individuais. Portanto, preferivelmente é selecionada de uma maneira apropriada de forma que elas possuem uma morfologia adequada para as propriedades reológicas desejadas.

[0020] Em uma modalidade preferida, as partículas possuem, pelo menos no estado de partida cataliticamente inativo, uma estrutura de cadeia principal não zeolítica.

[0021] As partículas, portanto, diferem de componentes cataliticamente ativos convencionais. Por esta razão, quando um componente ativo é misturado para a composição de catalisador, eles são pelo menos diferentes deste componente ativo. Adicionalmente, as partículas são tipicamente, pelo menos no estado de partida, presente como partículas amorfas, diferentemente dos componentes ativos comumente cristalinos convencionais.

[0022] Como um resultado desta estrutura de partícula que desvia do componente ativo, primeiramente é garantido que o movimento desejado nas propriedades reológicas é alcançado e ao mesmo tempo a função como aglutinante para a resistência mecânica do corpo conformado é garantida.

[0023] Em uma modalidade preferida, as partículas em si possuem uma porosidade. Isto aprimora a acessibilidade para o gás de exaustão ser purificado para camadas de volume mais profundas e assim transferência de

massa, que é vantajoso para a atividade catalítica alta desejada.

[0024] Em uma modalidade útil, as partículas possuem uma maior largura de poro comparado com um zeólito. Em particular, as partículas possuem uma mesoporosidade ou macroporosidade tendo uma largura de poro de mais do que 2 nm, preferivelmente de mais do que 5 nm. Para os propósitos da presente invenção, o termo mesoporosidade se refere aos poros que possuem uma largura de poro (diâmetro de poro) na faixa de 2 nm a 50 nm e o termo macroporosidade se refere às larguras de poro de mais do que 50 nm. As partículas do componente aglutinante, portanto, diferem em termos da sua morfologia, em particular em termos da largura de poro, a partir de um zeólito ou a partir do componente ativo.

[0025] Aqui, a largura de poro de um zeólito é o maior diâmetro de uma estrutura de anel do zeólito.

[0026] A estrutura de cadeia principal de zeólitos adequados forma poros abertos ou canais de poro. Estas são formadas e ligadas por uma estrutura de anel dos blocos de construção básicos comumente tetraédricos do zeólito. Em geral, uma distinção é feita entre zeólitos de poro pequeno (até anel de 8 membros), zeólitos de poro médio (até anel de 10 membros), zeólitos de poro largo (até anel de 12 a 15 membros) e zeólitos de poro ultra largo (anel com mais do que 12 membros). O tamanho de anel máximo é no presente um anel de 24 membros, que corresponde com uma largura de poro de cerca de 1,2 nm. Zeólitos cataliticamente ativas adequadas tipicamente são zeólitos de tamanho de poro pequeno ou médio tendo uma largura de poro a partir de cerca de 0,3 a 0,7 nm.

[0027] A atividade catalítica é aprimorada no geral por uma mesoporosidade ou macroporosidade das partículas do componente aglutinante, já que o gás de exaustão a ser purificado também pode penetrar através desta porosidade para camadas mais profundas das paredes cataliticamente ativas do catalisador extrudado. Fornecimento mesmo para

sítios cataliticamente ativos que ficam mais profundos do catalisador efetivamente, portanto, também ocorre através destes poros largos, de forma que uma maior proporção de composição cataliticamente ativa pode ser usada. No caso de catalisadores convencionais, designadamente a reação catalítica ocorre primeiramente e a seguir apenas na região de superfície direta dos canais de fluxo no catalisador através dos quais o gás de exaustão a ser purificado escoa. Já que a fração de aglutinante em geral é distribuída de maneira homogênea sobre o volume total do catalisador, a fração de aglutinante, portanto, efetivamente forma caminhos de fornecimento e fluxo que se estendem para o volume do catalisador e a partir do qual a penetração para a microporosidade do zeólito então é feita possível.

[0028] Para alcançar a atividade catalítica desejada da fração de aglutinante, uma primeira variante preferida provê as partículas inicialmente cataliticamente inertes do componente aglutinante a ser revestido com uma camada cataliticamente ativa, preferivelmente uma camada de zeólito. As partículas cataliticamente ativadas, portanto, consistem, nesta variante, de um núcleo cataliticamente inerte e uma camada cataliticamente ativa. As respectivas partículas que possuem uma forma de partícula definida, portanto, são dadas a atividade catalítica desejada pelo revestimento catalítico enquanto mantém a forma de partícula. Processos conhecidos por si só podem ser usados para formar a camada, por exemplo, deposição de partículas cataliticamente ativas, em particular zeólitos, a partir de uma suspensão ou crescimento químico por cristalização hidrotérmica.

[0029] As partículas tipicamente possuem um tamanho de partícula na faixa a partir de uns poucos μm até cerca de $10\ \mu\text{m}$, por exemplo, na faixa de 1 a $100\ \mu\text{m}$. A espessura de camada, por outro lado, é uma fração da mesma e em particular está abaixo de 20%, preferivelmente abaixo de 10%, de diâmetro de partícula médio e em particular está na faixa de $0,5\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$. Para os presentes propósitos, o diâmetro de partícula é o diâmetro médio das

respectivas partículas. No caso de partículas semelhantes à haste que se estendem em uma direção longitudinal, o diâmetro de partícula é o diâmetro médio em um plano de seção transversal perpendicular à direção longitudinal.

[0030] Em uma modalidade preferida, as partículas são pelo menos parcialmente e preferivelmente completamente transformadas para uma estrutura de zeólito cataliticamente ativa enquanto mantém a sua forma de partícula. A atividade catalítica é alcançada, em particular, por uma troca de íon de metal costumeira para zeólitos, em particular com íons de Cu ou Fe. A vantagem particular desta transformação é que a forma de partícula original das partículas em pó, que é particularmente importante para ajustar as propriedades reológicas desejadas, é mantida. Para os propósitos da presente invenção, o termo forma de partícula se refere, em particular, às estruturas geométricas na região do tamanho de tamanhos de partícula individuais, isto é, particularmente na faixa de μm , que também pode ser referido como macromorfologia. Por outro lado, estruturas geométricas na faixa de medição superior, isto é, por exemplo, na faixa a partir de alguns nm até $1\ \mu\text{m}$, também são englobados pelo termo forma de partícula, que é mantido. Esta forma de partícula, que é crítica para as propriedades reológicas, mas também para a formação de canais de fornecimento, portanto, é mantida. Ao mesmo tempo, a estrutura de cadeia principal de um zeólito é formada por esta transformação. O termo transformação, portanto, se refere a uma transformação química com a manutenção da morfologia (mesoscópica e macroscópica) das partículas de aglutinante. Como a estrutura de cadeia principal, a estrutura de cristal tetraédrico típica de zeólitos em particular uma estrutura composta de $\text{SiO}_4/2\text{-AlO}_4/2$ tetraedro, é formada. No geral, partículas tendo uma estrutura de cadeia principal zeolítica ou nanoestrutura, mas uma morfologia não zeolítica, portanto, são formadas.

[0031] Para desenvolver a atividade catalítica, íons de metal, em particular íons de Cu ou Fe, são, em uma modalidade útil, introduzidos para a

microestrutura zeolítica pela Troca de Íon de maneira a então formar sítios cataliticamente ativos.

[0032] Aqui também, é particularmente vantajoso que a estrutura (meso)porosa inicial das partículas seja mantida, de forma que as vantagens com relação de fornecimento aprimorado para regiões de parede que ficam ainda mais profundas alcançadas pela porosidade seja mantida.

[0033] A transformação em um zeólito é conhecida em princípio. Um pré-requisito é que as partículas consistem de um material que contém óxido de silício e/ou óxido de alumínio que então transformado com a adição de componentes adicionais adequados para a formação de estrutura e em pressão e temperatura elevada para a microestrutura de zeólito desejada em uma síntese.

[0034] A transformação é realizada aqui por meio da cristalização hidrotérmica mencionada acima. Nesta transformação, a respectiva partícula em geral é empregada como substrato para uma cristalização auxiliada pelo suporte. Quando partículas de kieselguhr (diatomito) são usadas, o SiO₂ amorfo presente nesta partícula é usado como fonte de silício para a formação de zeólito. As partículas neste caso são introduzidas em uma mistura de reação aquosa que contém componentes adicionais, em particular uma fonte de alumínio e comumente um modelo orgânico ou uma pluralidade de modelos orgânicos. Estes componentes adicionais, portanto, formam reagentes para a formação de rede desejada. A transformação e a formação microcristalina então é efetuada pela cristalização hidrotérmica em uma temperatura elevada de tipicamente 80 a 200°C e pressão autógena sobre um tempo de reação de tipicamente um número de dias, por exemplo, a partir de um a dez dias. O material cristalino obtido deste modo após o tratamento hidrotérmico é subsequentemente lavado, seco e calcinado em temperaturas de 400 a 800°C. A calcinação serve, em particular, para queimar os reagentes orgânicos (modelos). A transformação algumas vezes pode ocorrer apenas nas

regiões próximas da superfície, de forma que uma camada de superfície de zeólito é formada. Como uma alternativa, a transformação é realizada até o fim, de forma que toda a partícula adquire uma estrutura de cadeia principal de zeólito.

[0035] A transformação preferivelmente forma um zeólito tendo a estrutura de cadeia principal MFI (por exemplo, 5 ZSM-5), BEA (por exemplo, beta), CHA (chabazita), AEI (por exemplo, ALPO18), ERI (por exemplo, erionita) ou FER (por exemplo, ferrierita) (FER é uma peneira molecular de poro médio). Após a transformação, os zeólitos são preferivelmente trocadas com ferro ou cobre. Em particular, a transformação forma o mesmo tipo de zeólito como também é usado para o componente de zeólito cataliticamente ativa. Este componente de zeólito cataliticamente ativa e o aglutinante, portanto, diferem neste caso na sua mesomorfologia e macromorfologia.

[0036] A vidro poroso, sílica gel ou óxido de alumínio, por exemplo, é usado neste caso como partículas de partida para o componente aglutinante. Minerais de argila e em um diatomito da modalidade preferida, que é particularmente adequado para ajustar as propriedades reológicas desejadas da composição de catalisador, também são usadas. Se for necessário, misturas de uma pluralidade de tais componentes aglutinante também são usadas para a fração de aglutinante.

[0037] Finalmente, em uma modalidade adicional, um material de argila em pilar, conhecido como argilas em pilar (PILC), é usado como componente aglutinante. Este material de argila em geral possui camadas de argila de duas dimensões separadas entre si em um espaçamento pelos pilares inorgânicos. Os pilares consistem de, por exemplo, óxido de titânio ou óxido de alumínio. Adicionalmente, células cataliticamente ativas preferivelmente são intercaladas nos espaços livres formados pelos pilares inorgânicos entre as camadas de argila de maneira a prover a atividade catalítica. Para este

propósito, ferro, cobre, manganês ou cério é intercalado se for desejado.

[0038] Em uma modalidade útil, o componente aglutinante é um diatomito. Isto é particularmente adequado para ajustar as propriedades reológicas desejadas. Isto se aplica tanto à variante tendo as partículas revestidas quanto também às variantes que possuem as partículas que foram transformadas em um zeólito.

[0039] Uma vantagem particular de diatomito é a sua porosidade. Experimentos mostraram que o diatomito é particularmente adequado. Isto é empregado, em particular, para a transformação em um zeólito. Um zeólito tendo a morfologia macroscópica do diatomito e tendo uma mesoporosidade e macroporosidade adequada, portanto, é formada, de forma que a acessibilidade desejada de níveis de catalisador que ficam mais profundos é alcançada.

[0040] De acordo com a invenção, o objetivo também é alcançado por um catalisador tendo as funcionalidades da reivindicação 13. Isto é, em particular, um catalisador de SCR que preferivelmente foi produzido como um extrudado totalmente ativo pelo processo descrito acima. Compreende, em particular, pelo menos um zeólito como componente cataliticamente ativo e uma fração de aglutinante inorgânico que compreende um componente de aglutinante inorgânico que foi pelo menos parcialmente cataliticamente ativado.

[0041] As vantagens e modalidades preferidas as quais foram descritas em conexão com o processo, em particular com relação à composição do catalisador e em particular as modalidades da fração de aglutinante e o componente aglutinante, também podem ser aplicados de maneira análoga com o catalisador.

[0042] A catálise, em particular, um catalisador extrudado (de favo de mel). Em modalidades alternativas, o catalisador está configurado como um catalisador de placa, como revestimento lavável ou como grânulos extrudados

(material solto). A composição de catalisador cataliticamente ativo que forma o catalisador real possui, no estado acabado, em cada caso a composição que também foi descrita para o processo.

[0043] A fração de aglutinante inorgânico comumente está na faixa de 10 e 80% em peso e em particular na faixa de 15 a 50% em peso, em cada caso com base no peso total do catalisador sinterizado acabado. Na região limite, a atividade catalítica, portanto, é formada exclusivamente pelo componente aglutinante cataliticamente ativado.

[0044] A alta proporção em massa de componente aglutinante é tornada possível apenas pela subsequente ativação da fração aglutinante anteriormente inativa de maneira a garantir, ao mesmo tempo, uma atividade total alta global do catalisador no dado volume. A fração de aglutinante, portanto, é fundamentalmente diferente do componente de catalisador ativo de zeólito em termos da sua mesomorfologia ou macromorfologia.

[0045] É útil para uma parte principal, preferivelmente mais do que 80%, da fração de aglutinante inorgânico total a ser cataliticamente ativada. Em particular, toda a fração de aglutinante inorgânico é cataliticamente ativada. Aqui, preferência também é dada ao uso de combinações de vários componentes aglutinantes cataliticamente ativos.

[0046] No geral, muitas vantagens são alcançadas pela seleção apropriada de componentes aglutinantes.

[0047] Aqui, em particular, o acesso aprimorado para o gás de exaustão a ser purificado para as células cataliticamente ativas do zeólito pode ser observado. Como um resultado, uma maior taxa de difusão do gás de exaustão a ser purificado para o volume do catalisador é alcançada, fornecendo eficiência catalítica aprimorada global e assim uso completo do material catalítico zeolítico comparativamente caro. A fração de aglutinante em geral é distribuída de maneira homogênea no catalisador. Os cristais zeolíticos comumente dimensionados em μm são mais bem usados para a

reação catalítica. Isto também pode ser empregado para fornecer menores espaços de construção para o catalisador enquanto mantém a mesma atividade catalítica total, que é de importância particular no setor de veículo a motor.

[0048] Finalmente, estas propriedades aprimoradas do catalisador também são suportadas de maneira crítica pela capacidade fundamental de produzir um corpo completamente ativo extrudado em um processo confiável.

[0049] Em princípio é possível usar apenas componentes porosos de aglutinante inorgânico tais como Minerais de argilas adequados, diatomito e/ou minerais de argila em pilar (PILC) sem ativação catalítica como componente de aglutinante inorgânico. Mesmo sem ativação catalítica da fração de aglutinante, um catalisador tendo atividade catalítica aprimorada é alcançado como um resultado dos canais de fornecimento introduzidos. Boa capacidade de extrusão e uma alta estabilidade mecânica também podem ser alcançadas por meio de aglutinante inorgânico. Direitos de depositar um subpedido direcionado ao uso de tais componentes de aglutinante inorgânico, como descrito aqui, mas sem ativação catalítica, para um catalisador, em particular um catalisador de SCR, e um processo de produção são reservados.

[0050] Em adição à fração de aglutinante cataliticamente ativada, o catalisador preferivelmente contém pelo menos um componente cataliticamente ativo. Vários sistemas de catalisador são conhecidos em princípio para os catalisadores. Para os presentes propósitos, os sistemas de catalisador são os sistemas de componente compreendendo o pelo menos um componente cataliticamente ativo que são parcialmente responsáveis pela atividade catalítica.

[0051] Em uma primeira variante preferida, uma peneira molecular cristalina é usada como o pelo menos um componente cataliticamente ativo. Este preferivelmente está presente em uma proporção de 20 a 80% em peso.

[0052] Para os presentes propósitos, peneiras moleculares cristalinas são, em particular, zeólitos no sentido mais estreito, designadamente

aluminossilicatos cristalinos. Em adição, peneiras moleculares cristalinas também incluem peneiras moleculares adicionais que não são aluminossilicatos, mas possuem uma estrutura de cadeia principal zeolítica como para o atlas de zeólito da Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC). Isto se aplica particularmente aos silicoaluminofosfatos (SAPO) ou aluminofosfatos (ALPO), que são da mesma forma listada no atlas de zeólito mencionado.

[0053] Como componentes cataliticamente ativos, o uso aqui é feito, em particular, de peneiras moleculares tendo a estrutura de cadeia principal CHA, em particular chabazita, AEI, em particular forma de ALPO18 ou em aluminossilicato das mesmas, por exemplo, SSZ-39, ERI, MFI, BEA, FAU, AFX ou FER (a nomenclatura usada aqui é com base na nomenclatura usada no atlas de zeólito).

[0054] Dentre as peneiras moleculares cristalinas tendo as estruturas de cadeia principal como para o atlas zeólito, uma distinção em geral é feita entre peneiras moleculares cristalinas de poro pequeno, de poro médio e de poro grande. Peneiras moleculares de poro pequeno são peneiras que possuem uma abertura de poro máxima tendo uma estrutura de anel composta de oito estruturas de átomo tetraédrico. Peneiras moleculares de poro médio e de poro grande são peneiras moleculares em que as aberturas de poro máximas são formadas por uma abertura de anel tendo um anel de não mais do que (poro médio) ou não mais do que 12 (de poro grande) estrutura de átomo arranjado de maneira tetraédrica. A estrutura de cadeia principal BEA mencionada é uma estrutura de cadeia principal de poro grande, MFI é uma estrutura de poro médio e CHA é uma estrutura de poro pequeno. A estrutura de cadeia principal de FAU mencionada é da mesma forma que uma estrutura de poro grande, preferivelmente um zeólito Y. AEI é uma estrutura de cadeia principal de poro pequeno, e preferência é dada aqui ao uso de um zeólito tendo a designação SSZ-39. FER é uma estrutura de cadeia principal de poro

médio e preferência é dada ao uso de ferrierita ou ZSM-35 como material. ERI é uma estrutura de poro pequeno e preferência é dada ao uso de erionita como material. AFX é uma estrutura de cadeia principal de poro pequeno e preferência é dada ao uso de SSZ-16 como material. As estruturas de cadeia principal BEA, MFI e FAU (aqui em particular zeólito Y) são usadas preferivelmente como capturadores de hidrocarboneto. Todos os materiais e estruturas de cadeia principal mencionados podem ser usados como catalisadores de SCR; eles são ativados apropriadamente por meio de um metal, em particular, de troca iônica com cobre e/ou ferro e/ou cério, preferivelmente ativado com cobre ou ferro.

[0055] Em geral é útil para a peneira molecular conter um ativador metálico (promotor).

[0056] Este é em particular cobre, ferro ou cério ou uma mistura dos mesmos. A peneira molecular em particular é uma peneira molecular, em particular zeólito, de troca com tais íons de metal. Como uma alternativa à peneira molecular de troca iônica em que os íons de metal são incorporados para a estrutura de cadeia principal, também é possível que estes ativadores de metal não sejam incorporados na estrutura de cadeia principal e assim podem estar efetivamente presentes como metais “livres” ou compostos de metal (por exemplo, óxidos de metal) nos canais individuais das peneiras moleculares, por exemplo, como um resultado da impregnação da peneira molecular com uma solução contendo o composto. Uma combinação de metais de troca iônica e compostos de metal livre na peneira molecular também é possível.

[0057] Como uma alternativa para as peneiras moleculares cristalinas, em princípio também é possível usar outro sistema de catalisador tendo um componente cataliticamente ativo. O catalisador neste caso preferivelmente possui um sistema não zeolítico catalítico com base em um metal de base.

[0058] Em uma primeira modalidade, o catalisador é neste caso um catalisador com base em titânio - vanádio tendo vanádio como componente

cataliticamente ativo.

[0059] No geral, diferentes sistemas de titânio - vanádio são usados nas várias modalidades. Em particular, sistemas de óxido tendo misturas de dióxido de titânio (TiO_2) e pentóxido de vanádio (V_2O_5) são usados. Como uma alternativa, o sistema de titânio - vanádio compreende compostos de vanádio – ferro como componente cataliticamente ativo, em particular compreendendo vanadato de ferro ($FeVO_4$) e/ou vanadato de ferro alumínio ($Fe_{0,8}Al_{0,2}VO_4$). Tal arranjo é divulgado em WO 2014/027207 A1 (todos os conteúdos os quais são incorporados aqui por referência).

[0060] Os sistemas de óxido, em particular, são sistemas de titânio - vanádio - tungstênio, sistemas de titânio – vanádio – tungstênio – silício, sistemas de titânio – vanádio – silício. No caso do segundo grupo compreendendo compostos de vanádio - ferro, estes são sistemas de titânio – vanádio – tungstênio - ferro, sistemas de titânio – vanádio – tungstênio – silício – ferro ou sistemas de titânio – vanádio – silício – ferro.

[0061] A razão em peso de titânio/vanádio (Ti/V) comumente está na faixa de 35 a 90. No caso dos sistemas de titânio – vanádio de óxido, a razão de peso de dióxido de titânio para pentóxido de vanádio (TiO_2/V_2O_5) tipicamente está na faixa de 20 a 60.

[0062] O sistema de titânio - vanádio comumente está presente em uma proporção em peso de 70 a 90% em peso, com base no catalisador acabado. Os remanescentes 10 a 30% em peso são feitos pelos componentes aglutinantes e se fibras ou componentes de preenchedor necessários.

[0063] Em uma segunda variante do sistema catalítico com base em um metal de base, um sistema de óxido de tungstênio - óxido de cério ou um sistema de óxido de tungstênio – óxido de cério estabilizado (WO_3/CeO_2) é usado para o sistema catalítico.

[0064] O sistema de tungstênio – cério estabilizado em particular é um sistema estabilizado por zircônio contendo óxidos mistos de Ce - zircônio.

Um metal de transição, em particular ferro, preferivelmente é distribuído em tal material de suporte. Os metais de transição usados são, em particular, selecionados a partir do grupo que consiste de Cr, Ce, Mn, Fe, Co, Ni, W e Cu e em particular selecionado a partir do grupo consistindo de Fe, W, Ce e Cu.

[0065] O sistema catalítico em particular está em um sistema de Fe-W/CeO₂ ou um sistema de Fe-W/CeZrO₂, como em particular foi descrito em conjunto com a Figura 3 de WO2009/001131, que é incorporado completamente aqui por referência. A proporção de metal de transição no catalisador preferivelmente está na faixa de 0,5 a 20% em peso, com base no peso total do catalisador.

[0066] Os vários sistemas catalíticos descritos aqui são tanto usados individualmente como desejado ou em combinação. Em particular, uma mistura de sistema com base em titânio - vanádio com peneiras moleculares cristalinas é usado aqui. Em particular, tal catalisador misturado compreende, como primeiro componente, uma peneira molecular de aluminossilicato ou silicato de ferro, que opcionalmente está na forma de H⁺ ou passou por troca iônica com um ou mais metais de transição, em particular com ferro. O segundo componente é um óxido de vanádio em um suporte de óxido de metal do qual o metal é selecionado a partir de dentre um alumínio, titânio, zircônio, cério, silício e combinações dos mesmos. O material de suporte do segundo componente em particular é óxido de titânio. O primeiro componente é, em particular, uma peneira molecular (zeólito) de MFI, BEA ou FER aluminossilicato de troca de ferro. A razão do primeiro componente para o segundo componente nesta mistura está na faixa de 5:95 até cerca de 40:60.

[0067] O catalisador em particular é um catalisador extrudado, preferivelmente um catalisador com formato de favo de mel. O corpo de catalisador, em uma modalidade, é revestido com um revestimento cataliticamente ativo que tanto é idêntico com quanto diferente do corpo extrudado. Tal revestimento, por exemplo, é aplicado como um revestimento

lavável como divulgado em DE102012213639A1 (todos os conteúdos os quais são incorporados aqui por referência). Isto é, em particular, um catalisador de SCR extrudado com formato de favo de mel. Em uma modalidade alternativa, nenhum revestimento é aplicado.

[0068] Em uma modalidade preferida, o catalisador extrudado, em particular o catalisador de favo de mel extrudado, está configurado como um filtro de fluxo de parede em que o gás de exaustão escoa através de paredes porosas durante a operação. Em contraste com o mesmo, o corpo de catalisador de um monólito de fluxo através (que é configurado frequentemente da mesma forma como um catalisador cerâmico com formato de favo de mel) possui canais de fluxo para o gás de exaustão arranjados na direção longitudinal. A formação de um filtro de fluxo de parede é efetuada por meio de ajuste adequado da porosidade. Tal filtro de fluxo de parede é descrito, por exemplo, em DE102011010106A1 (todos os conteúdos os quais são incorporados aqui por referência).

[0069] O catalisador preferivelmente é configurado como um catalisador de SCR e assim possui atividade catalítica no sentido da reação de DeNOx desejada.

[0070] No entanto, o conceito descrito aqui com o componente aglutinante cataliticamente ativado não está restrito ao uso para catalisadores de SCR. Este conceito é adequado em princípio é adequado em princípio para todos os tipos de catalisadores de maneira a aprimorar a atividade catalítica.

[0071] Em particular, o catalisador, por exemplo, é um capturador de hidrocarboneto, em particular sem revestimento catalítico adicional. Tais catalisadores também são referidos como catalisadores de partida a frio já que, devido a sua capacidade de armazenar hidrocarbonetos, eles controlam a proporção de HC no gás de exaustão durante a fase de partida de um motor de combustão interna. Tal catalisador de partida a frio é descrito, por exemplo, em WO2012/166868A1 (todos os conteúdos os quais são incorporados aqui

por referência). Tal catalisador é, em particular, configurado como um catalisador com formato de favo de mel extrudado compreendendo uma peneira molecular cristalina, em particular como uma mistura de tal peneira molecular com um metal nobre, em particular paládio (Pd). O metal nobre também pode ser adicionado junto com um metal de base para o zeólito. Estudos mostraram que peneiras moleculares cristalinas impregnadas com paládio, em particular sem ferro, da mesma forma exibem as propriedades desejadas de um catalisador de partida a frio. Tais catalisadores de partida a frio exibem, por exemplo, bom armazenamento de NO_x e capacidade de conversão com alta seletividade para N₂ em baixas temperaturas, uma boa capacidade de armazenamento e conversão de hidrocarboneto em baixas temperaturas e uma atividade de oxidação de carbono aprimorada.

[0072] Como uma alternativa a estes catalisadores extrudados preferivelmente não revestidos configurados como capturadores de hidrocarboneto, o catalisador está configurado como um catalisador extrudado revestido com formato de favo de mel capaz de atuar como capturador de hidrocarboneto. Mais uma vez, o catalisador preferivelmente compreende peneiras moleculares cristalinas, preferivelmente, por exemplo, na forma de H⁺ e em particular “não metalizado”, isto é, sem ativadores metálicos. Como uma alternativa, as peneiras moleculares cristalinas contêm paládio e/ou prata. Tais corpos de favo de mel extrudados, nesta modalidade, são providos com um revestimento cataliticamente ativo, em particular para formar um catalisador de oxidação de diesel, um catalisador de três vias, ou é convertido para um filtro de fluxo de parede que é subsequentemente revestido com um catalisador de oxidação de maneira a converter o mesmo, de uma maneira similar com um catalisador de oxidação de diesel, para um filtro de fuligem catalisado (CSF). Um exemplo de um catalisador de três vias pode ser encontrado em WO2011/092517A1 (todos os conteúdos os quais são incorporados aqui por referência) e um exemplo de um catalisador de

oxidação de diesel extrudado e de um filtro de fuligem catalisado extrudado, por exemplo, pode ser encontrado em WO2011/092519 (todos os conteúdos os quais são incorporados aqui por referência).

[0073] Modalidades da invenção são ilustradas abaixo com o auxílio das figuras. Nas figuras

a figura 1 mostra um diagrama esquemático simplificado para ilustrar o processo de produção,

a figura 2 mostra um diagrama esquemático para explicar a produção de partículas para o componente aglutinante, em que as partículas são providas com uma camada cataliticamente ativa,

a figura 3 mostra um diagrama esquemático para ilustrar a produção de partículas do componente aglutinante, em que as partículas são transformadas em um zeólito, e

a figura 4 mostra um diagrama esquemático para explicar a ativação catalítica de um mineral de argila em pilar que é inativa no estado de partida como componente aglutinante pela incorporação de células cataliticamente ativas.

[0074] De acordo com a figura 1, um processo de extrusão é provido para a produção de um catalisador 2. Uma composição de catalisador 4 compreendendo, como componente principal, uma fração de zeólito cataliticamente ativa tendo um zeólito Z como componente cataliticamente ativo, uma fração de aglutinante inorgânico B e em adição comumente uma certa proporção de aglutinantes orgânicos O ou possivelmente aditivos adicionais é provida inicialmente. A fração de zeólito e a fração de aglutinante inorgânico B são misturados de maneira homogênea como pó de partida junto com a fração de aglutinante orgânico O e opcionalmente componentes adicionais para originar a composição de catalisador que pode ser extrudado 4. A propriedade reológica da composição de catalisador 4 para a subsequente extrusão é apropriadamente definida através da fração de

aglutinantes B, O, de forma que a composição de catalisador 4 possui uma plasticidade adequada para a ferramenta de extrusão.

[0075] Um corpo de catalisador 6 é produzido subsequentemente como extrudado totalmente ativo pela extrusão desta composição de catalisador 4 e este corpo de catalisador 6 primeiramente é seco e subsequentemente sinterizado em um forno 8, de forma que na extremidade o catalisador cerâmico 2 foi formado como catalisador completamente ativo extrudado. No exemplo, este é um catalisador com formato de favo de mel tendo, por exemplo, uma geometria básica cilíndrica. A fração de zeólito preferivelmente consiste de um zeólito Z de troca com ferro ou cobre, em particular de tipo ZSM-5, beta ou chabazita. A fração de zeólito também pode consistir de uma mistura de tais zeólitos Z.

[0076] A fração de aglutinante B preferivelmente é um pó que é cataliticamente inativa no estado original e consiste de partículas individuais 10, em particular de um diatomito. Estas partículas 10 são ativadas cataliticamente por meio de um pré-tratamento durante as quais eles mantêm a sua morfologia. As partículas 10 são preferivelmente partículas porosas. As partículas 10 no geral possuem uma mesoporosidade tendo uma largura de poro p (diâmetro de poro médio) que é tipicamente maior do que 5 nm. Um diatomito, em particular, é empregado como material de partida para estas partículas 10. As partículas 10 comumente possuem um diâmetro de partícula (médio) d na faixa de uns poucos μm até cerca de 10 μm .

[0077] Em uma primeira modalidade mostrada na figura 2, as partículas 10 são revestidas com uma camada cataliticamente ativa 12 e cataliticamente ativadas deste modo. A camada 12, em particular, é uma camada de zeólito.

[0078] Em uma segunda alternativa, como mostrado na figura 3, as partículas 10 são transformadas para partículas zeolíticas 14 por meio de um tratamento adequado conhecido por si só com a manutenção da sua

morfologia geral, isto é, em particular, com a manutenção da sua mesoporosidade. Aqui, a microestrutura das partículas 10 é transformada na estrutura tetraédrica consistindo de óxido de silício/óxido de alumínio tetraédrico que é típico de zeólitos. Ao mesmo tempo, a mesoestrutura ou macroestrutura das partículas 10 com a sua mesoporosidade é mantida.

[0079] Na terceira modalidade como para a figura 4, minerais de argila em pilar (argilas em pilar) são usados para a fração de aglutinante B. estes minerais de argila em pilar consistem de Camadas de argila 18 mantidas em um espaçamento entre si pelos pilares 16. Sítios cataliticamente ativos 20 são intercalados para os espaços livres entre as Camadas de argila 18 nestas estruturas cataliticamente inativas.

[0080] As partículas 10 assim são tratadas e assim cataliticamente ativadas antes da adição para e misturando com a composição de catalisador 4. Preferência é dada à fração de aglutinante total B, isto é todo o pó de partida inorgânico sendo tratado cataliticamente deste modo. Como uma alternativa, apenas parte é tratada. Também é possível empregar misturas de diferentes componentes de aglutinante inorgânico, como são mostrados por meio de exemplo na figura 2 a 4, tanto cataliticamente inativos quanto cataliticamente ativados. Também é possível misturar diferentes materiais de partida, por exemplo, diferentes Minerais de argila, entre si. Os componentes aglutinantes são pelo menos bastante distribuídos de maneira homogênea no catalisador acabado 2.

[0081] O catalisador acabado 2 preferivelmente possui uma composição consistindo de 50 a 80% em peso do zeólito cataliticamente ativo e de 20 a 50% em peso da fração de aglutinante inorgânico B, em cada caso com base na massa total de catalisador sinterizado 2 no estado final. Componentes adicionais tais como aditivos adicionais, etc., também podem estar presentes. A proporção total destes não é mais do que 5% em peso. A proporção de frações de aglutinante orgânico volátil O é tipicamente de

alguns por cento em peso com relação à mesma.

Lista de Numerais de Referência

- | | |
|----|----------------------------------|
| 2 | Catalisador |
| 4 | Composição de catalisador |
| 6 | Corpo de catalisador |
| 8 | Forno |
| 10 | Partícula |
| 12 | Camada |
| 14 | Partículas zeolíticas |
| 16 | Pilar |
| 18 | Camada de argila |
| 20 | Sítio |
| Z | Zeólito |
| B | Fração de aglutinante inorgânico |
| O | Fração de aglutinante orgânico |

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir um catalisador de SCR com base em zeólito extrudado (2), caracterizado pelo fato de que compreende:

fornecer partículas pulverulentas individuais (10) de diatomita tendo mesoporosidade e compreendendo poros tendo uma largura de poro maior do que 5 nm;

tratar as partículas pulverulentas individuais de diatomita para desenvolver atividade catalítica em relação às reações de SCR por:

cristalização hidrotérmica a uma temperatura de 80 a 200 °C;

pressurização autógena ao longo de um tempo de reação de um a dez dias para formar material cristalino;

lavar, secar e calcinar o material cristalino para formar um zeólito, em que o material cristalino é calcinado a uma temperatura de 400 a 800 °C; e

troca de íon do zeólito com ferro ou cobre para formar um zeólito de troca de íon,

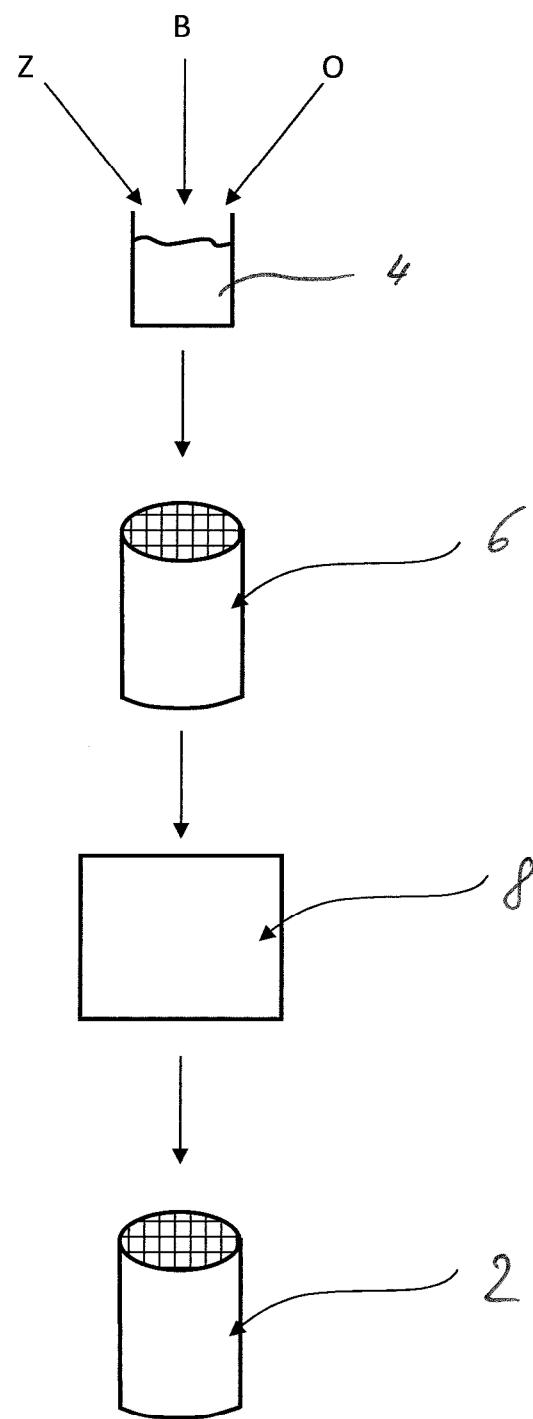
extrudar uma composição de catalisador (4) para produzir um corpo de catalisador (6), secar e sinterizar o corpo de catalisador (6) para produzir um catalisador (2) tendo uma composição que consiste em 20-50% em peso do zeólito de troca de íon como um aglutinante (B), 50 a 80% em peso de um zeólito cataliticamente ativo adicional e não mais de 5% em peso de outros componentes, com base na massa total do catalisador (2);

em que o zeólito cataliticamente ativo adicional é um zeólito de aluminossilicato e/ou tem uma estrutura MFI, BEA, CHA, AEI, FAU, AFX ou ERI, e é trocado de íons com Cu e/ou Fe e/ou Ce.

2. Processo para produzir um catalisador de SCR com base em zeólito extrudado (2), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito cataliticamente ativo adicional é um zeólito de tamanho

de poro pequeno ou médio tendo uma largura de poro de 0,3 a 0,7 nm.

3. Processo para produzir um catalisador de SCR com base em zeólito extrudado (2), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito cataliticamente ativo adicional consiste em um zeólito de troca de ferro e/ou cobre, preferencialmente em que zeólito cataliticamente ativo adicional tem uma estrutura selecionada do grupo que consiste em: ZSM-5, BEA e CHA.

**FIG 1**

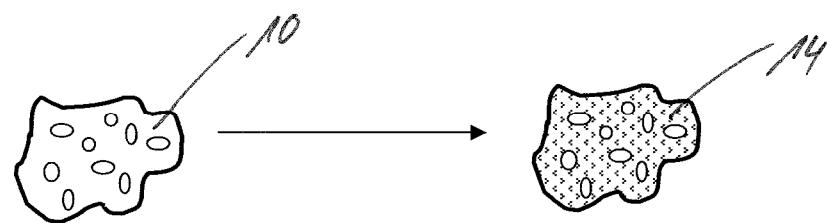
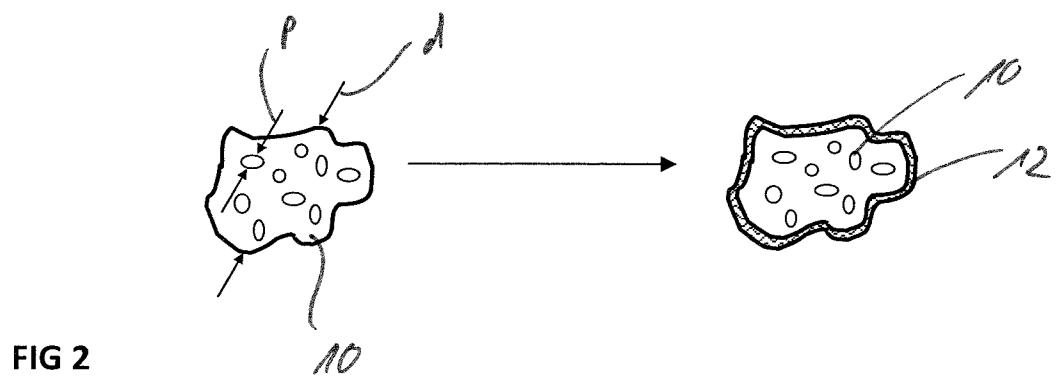


FIG 3

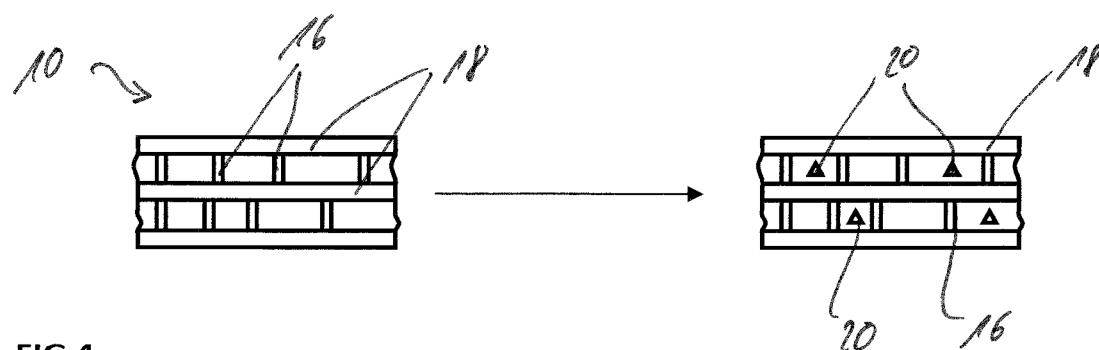


FIG 4