



(11) PI 0820724-0 B1

(22) Data do Depósito: 17/12/2008

(45) Data de Concessão: 22/08/2023

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(54) Título: FILTRO DE FULIGEM CATALISADO, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM MONÓLITO DE FLUXO DE PAREDE REVESTIDO COM CATALISADOR

(51) Int.Cl.: B01D 53/94; B01J 37/02; F01N 3/022; F01N 3/035.

(30) Prioridade Unionista: 16/12/2008 US 12/336070; 18/12/2007 US 11/959090.

(73) Titular(es): BASF CORPORATION.

(72) Inventor(es): YUEJIN LI.

(86) Pedido PCT: PCT US2008087245 de 17/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/079590 de 25/06/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/06/2010

(57) Resumo: FILTRO DE FULIGEM CATALISADO, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM MONÓLITO DE FLUXO DE PAREDE REVESTIDO COM CATALISADOR Filtro tipo favo de mel monolítico de fluxo de parede tendo microtrincas inclusas tendo uma largura média menor do que 0,4 (mi)m, e poros tendo um tamanho de poro médio na faixa de 10 (mi)m a 25 (mi)m; e uma composição de revestimento reativo disposta dentro das paredes do monólito de fluxo de parede, a composição de revestimento reativo incluindo catalisador compreendendo partículas de suporte e pelo menos um metal precioso, onde pelo menos 90 % das partículas de suporte têm tamanhos de partícula maiores do que o tamanho médio das microtrincas e pelo menos 90 % das partículas de suporte têm tamanhos de partícula menores do que o tamanho médio dos poros do monólito de fluxo de parede. O monólito de fluxo de parede compreende titanato de alumínio tendo uma porosidade na faixa de 40 % a 70 %, em que o filtro de fuligem deve exibir um coeficiente de expansão térmica menor do que $25 \times 10^{-7}/K$ quando medido a 1000°C preferivelmente menor do que $5 \times 10^{-7}/K$ quando medido a 800°C.

FILTRO DE FULIGEM CATALISADO, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM MONÓLITO DE FLUXO DE PAREDE REVESTIDO COM CATALISADOR

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS

[1] Este pedido é uma continuação em parte do pedido de patente dos Estados Unidos serial número 11/959.090, depositado em 18 de Dezembro de 2007, os conteúdos inteiros dos quais são incorporados aqui por referência.

CAMPO TÉCNICO

[2] Filtros de fuligem catalisados para sistemas de emissões de escapamento de motor a diesel e métodos para sua fabricação e uso são divulgados.

FUNDAMENTOS

[3] Escapamento de motor a diesel é uma mistura heterogênea que contém não apenas emissões gasosas tais como monóxido de carbono (“CO”), hidrocarbonetos não queimados (“HC”) e óxidos de nitrogênio (“NOx”), mas também materiais de fase condensada (líquidos e sólidos) que constituem os assim chamados particulados ou matéria particulada. Frequentemente, composições de catalisador e substratos nos quais as composições são dispostas são fornecidos em sistemas de escapamento de motor a diesel para converter alguns ou todos estes componentes de escapamento aos componentes inócuos. Por exemplo, sistemas de escapamento de diesel podem conter um ou mais de um catalisador de oxidação de diesel, um filtro de fuligem e um catalisador para a redução de NOx.

[4] Catalisadores de oxidação que contêm metais do grupo da platina, metais de base e combinações destes, são conhecidos facilitar o tratamento de escapamento de motor a diesel promovendo-se a conversão tanto de poluentes gasosos de HC quanto de CO e alguma proporção da matéria particulada através de oxidação destes poluentes a dióxido de carbono

e água. Tais catalisadores geralmente estavam contidos em unidades chamadas catalisadores de oxidação de diesel (DOC's), que são colocadas no escapamento de motores diesel para tratar o escapamento antes que ela ventile para a atmosfera. Além das conversões de HC gasoso, CO e matéria particulada, catalisadores de oxidação que contêm metais do grupo da platina (que são tipicamente dispersos em um suporte de óxido refratário) também promovem a oxidação de óxido nítrico (NO) para NO₂. As emissões de matéria particulada totais de escapamento de diesel são compreendidas de três componentes principais. Um componente é o sólido, fração carbonácea sólida, seca ou fração de fuligem. Esta matéria carbonácea seca contribui para as emissões de fuligem visíveis comumente associadas com escapamento de diesel. Um componente secundário da matéria particulada é a fração orgânica solúvel ("SOF"). A fração orgânica solúvel é algumas vezes referida como a fração orgânica volátil ("VOF"), terminologia esta que será usada aqui. A VOF pode existir no escapamento de diesel como um vapor ou como um aerossol (gotículas finas de condensado líquido) dependendo da temperatura do escapamento de diesel. Ela geralmente está presente como líquidos condensados na temperatura de coleta de particulado padrão de 52° C em escapamento diluído, como prescrito por um teste de medição padrão, tal como o U.S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure. Estes líquidos surgem de duas fontes: (1) óleo lubrificante removido das paredes do cilindro do motor toda vez que os pistões sobem e descem; e (2) combustível diesel não queimado ou parcialmente queimado,

[5] O terceiro componente da matéria particulada é a assim chamada fração de sulfato. A fração de sulfato é formada de pequenas quantidades de componentes de enxofre presentes no combustível diesel. Pequenas proporções de SO₃ são formadas durante a combustão do diesel, que por sua vez combina rapidamente com a água no escapamento para formar ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico coleta como uma fase condensada com os

particulados como um aerossol, ou é adsorvido nos outros componentes particulados, e deste modo soma à massa de TPA

[6] Uma tecnologia pós-tratamento chave em uso para alta redução de matéria particulada é o filtro de particulado de diesel. Existem muitas estruturas de filtro conhecidas que são eficazes em remover a matéria particulada do escapamento de diesel, tal como filtros de fluxo de parede tipo favo de mel, filtros de fibra enrolados ou empacotados, espumas de célula aberta, filtros de metal sinterizado, etc. Entretanto, filtros de fluxo de parede cerâmicos, descritos abaixo, recebem a maior atenção. Estes filtros são capazes de remover mais de 90 % do material particulado do escapamento de diesel. O filtro é uma estrutura física para remover partículas do escapamento, e as partículas acumuladas aumentarão a retro-pressão do filtro no motor. Assim, as partículas acumuladas têm que ser contínua ou periodicamente queimadas do filtro para manter uma retro-pressão aceitável. Infelizmente, as partículas de fuligem de carbono requerem temperaturas em excesso de 500°C para queimar sob condições de escapamento ricas (pobres) em oxigênio. Esta temperatura é mais alta do que o que está tipicamente presente no escapamento de diesel.

[7] Provisões são geralmente introduzidas para reduzir a temperatura de queima da fuligem de modo a levar em consideração a regeneração passiva do filtro. A presença de um catalisador promove combustão de fuligem, deste modo regenerando os filtros em temperaturas acessíveis dentro do escapamento de motor a diesel sob ciclos de trabalho realísticos. Deste modo, um filtro de fuligem catalisado (CSF) ou filtro de particulado de diesel catalisado (CDPF) é eficaz em levar em consideração > 80 % de redução de matéria particulada junto com a queima passiva da fuligem acumulada, e deste modo promovendo a regeneração do filtro.

[8] Processos convencionais para revestir filtros de particulado de diesel em substratos de titanato de alumínio e cordierita frequentemente

negativamente impactam as propriedades físicas do filtro revestido quando comparado a filtros não revestidos. Acredita-se que partículas solúveis e finas entram nas microtrincas durante o processo de composição de revestimento reativo. Como um resultado, o material nas microtrincas limita o movimento livre das microtrincas e reduz a flexibilidade da expansão do filtro no aquecimento. Para minimizar este problema, uma etapa de apassivação de polímero é usada antes da composição de revestimento reativo do substrato. Um exemplo de uma tal etapa de apassivação de polímero é descrito na Patente dos Estados Unidos Nº 7.166.555. Esta etapa de apassivação de polímero aumenta o custo de fabricação e complexidade. Conseqüentemente, seria desejável fornecer métodos para fabricar filtros de fuligem catalisados que não requerem apassivação de polímero antes da composição de revestimento reativo.

SUMÁRIO

[9] Filtros de fuligem catalisados, métodos para sua fabricação e uso e sistemas que incorporam filtros de fuligem catalisados são divulgados. Em uma forma de realização, um filtro de fuligem catalisado compreende um monólito de fluxo de parede tendo uma pluralidade de passagens que se estendem longitudinalmente formadas por paredes que se estendem longitudinalmente limitando e definindo as ditas passagens, as passagens compreendendo passagens de entrada tendo uma extremidade de entrada aberta e extremidade de saída fechada, e passagens de saída tendo uma extremidade de entrada fechada e uma extremidade de saída aberta, o monólito de fluxo de parede incluindo microtrincas tendo uma largura média menor do que cerca de 0,4 μm , e poros tendo um tamanho de poro médio na faixa de cerca de 10 μm a cerca de 25 μm ; e uma composição de revestimento reativo disposta dentro das paredes do monólito de fluxo de parede, a composição de revestimento reativo incluindo catalisador compreendendo partículas de suporte e pelo menos um metal precioso, onde pelo menos cerca

de 90 % das partículas de suporte têm tamanhos de partícula maiores do que cerca do tamanho médio das microtrincas e pelo menos cerca de 90 % das partículas de suporte têm tamanhos de partícula menores do que cerca do tamanho médio dos poros do monólito de fluxo de parede.

[10] Um outro aspecto da invenção pertence a métodos de fabricar um monólito de fluxo de parede revestido com catalisador contendo microtrincas tendo uma largura média menor do que cerca de 0,4 μm e poros tendo um tamanho de poro médio na faixa de cerca de 10 μm a cerca de 25 μm , os métodos compreendendo fornecer um monólito de fluxo de parede tendo uma pluralidade de passagens que se estendem longitudinalmente formadas por paredes que se estendem longitudinalmente limitando e definindo as ditas passagens, as passagens compreendendo passagens de entrada tendo uma extremidade de entrada aberta e extremidade de saída fechada, e passagens de saída tendo uma extremidade de entrada fechada e uma extremidade de saída aberta e revestindo o monólito de fluxo de parede com uma composição de revestimento reativo na forma de uma pasta fluida aquosa, que contém um material catalítico termicamente decomponível e partículas sólidas, pelo menos cerca de 90 % das partículas têm um tamanho de partícula maior do que cerca do tamanho médio das microtrincas, e pelo menos cerca de 90 % das partículas têm um tamanho de partícula menor do que cerca do tamanho médio dos poros; e aquecendo o monólito de fluxo de parede revestido a uma temperatura suficiente para secar a composição de revestimento reativo.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[11] A Figura 1 mostra uma representação esquemática de uma forma de realização de um sistema de tratamento de emissão;

[12] A Figura 2 mostra uma vista em perspectiva de um substrato de filtro de fluxo de parede;

[13] A Figura 3 mostra uma vista em corte de uma seção de um

substrato de filtro de fluxo de parede;

[14] A Figura 4 mostra um gráfico do coeficiente de expansão térmica para substratos de fluxo de parede exemplares;

[15] A Figura 5 mostra um gráfico da distribuição de tamanho de partícula para pós de alumina moída a jato mecanicamente separados para conter vários graus de finos;

[16] A Figura 6 mostra um gráfico do coeficiente de expansão térmica para filtros de fuligem revestidos com os pós de alumina moída a jato da Figura 5;

[17] A Figura 7 mostra uma distribuição de tamanho de partícula entre partículas moídas úmidas e moídas secas;

[18] A Figura 8 mostra um gráfico que compara os coeficientes de expansão térmica para filtros de fuligem preparados por processos moídos úmidos e moídos secos; e

[19] A Figura 9 mostra um gráfico que compara o desempenho catalítico de filtros preparados por processos moídos úmidos e moídos secos.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[20] Antes de descrever várias formas de realização exemplares da invenção, deve ser entendido que a invenção não é limitada aos detalhes da construção ou etapas do processo apresentadas na seguinte descrição. A invenção é capaz de outras formas de realização e de ser praticada ou ser realizada em vários modos.

[21] Como usado neste relatório descritivo e nas reivindicações anexas, as formas singulares “um/uma” e “o/a” incluem referentes no plural a menos que o contexto claramente indique de outro modo. Assim, por exemplo, referência a “um catalisador” inclui uma mistura de dois ou mais catalisadores, e semelhantes.

[22] Aspectos da invenção pertencem a filtros de fuligem catalisados, sistemas de tratamento de escapamento de motor a diesel

incluindo um filtro de fuligem catalisado e métodos de fabricar filtros de fuligem catalisados. Uma ou mais formas de realização da invenção dizem respeito a um processo de revestimento para fabricar filtros de fuligem catalisados para o uso como parte de um sistema de tratamento de emissão.

[23] Um método para aplicar uma composição de catalisador a um filtro de fuligem é fornecido que resulta em um filtro de fuligem catalisado tendo propriedades físicas superiores ao filtro em banco sem usar uma etapa de apassivação de polímero antes da aplicação da composição de revestimento reativo. Os filtros de fuligem catalisados compreendem um monólito de fluxo de parede e uma composição de revestimento reativo incluindo catalisador. O monólito de fluxo de parede tem uma pluralidade de passagens que se estendem longitudinalmente formadas por paredes que se estendem longitudinalmente limitando e definindo as passagens. As passagens compreendem passagens de entrada tendo uma extremidade de entrada aberta e extremidade de saída fechada, e passagens de saída tendo uma extremidade de entrada fechada e uma extremidade de saída aberta. O monólito de fluxo de parede tem microtrincas com uma largura média menor do que cerca de 0,4 μm , e poros tendo um tamanho de poro médio na faixa de cerca de 10 μm a cerca de 25 μm . O catalisador compreende partículas de suporte e pelo menos um metal precioso. Pelo menos cerca de 90 % das partículas de suporte têm tamanhos de partícula maiores do que cerca do tamanho médio das microtrincas, e pelo menos cerca de 90 % das partículas de suporte têm tamanhos de partícula menores do que cerca do tamanho médio dos poros do monólito de fluxo de parede.

[24] Outros aspectos da invenção são dirigidos para métodos de fabricar um monólito de fluxo de parede revestido com catalisador contendo microtrincas tendo uma largura média menor do que cerca de 0,4 μm e poros tendo um tamanho de poro médio na faixa de cerca de 10 μm a cerca de 25 μm . De acordo com uma ou mais formas de realização, os métodos incluem

revestimento de um monólito de fluxo de parede com uma composição de revestimento reativo na forma de uma pasta fluida aquosa. A pasta fluida aquosa pode conter um material catalítico termicamente decomponível compreendendo partículas de suporte. As partículas de suporte estão presentes em uma faixa de tamanhos onde pelo menos cerca de 90 % das partículas são maiores do que cerca do tamanho médio das microtrincas, e pelo menos cerca de 90 % das partículas são menores do que cerca do tamanho médio dos poros. O monólito de fluxo de parede revestido pode ser aquecido a uma temperatura que é suficiente para fornecer um depósito de compostos cataliticamente ativos na superfície do monólito.

[25] Em algumas formas de realização, pelo menos cerca de 90 % as partículas de suporte são maiores do que cerca de 0,5 μm . Em formas de realização detalhadas, as partículas de suporte são maiores do que cerca de 1 μm , e em formas de realização mais detalhadas, as partículas de suporte maiores do que cerca de 2 μm . Em algumas formas de realização, pelo menos cerca de 90 % das partículas de suporte são menores do que cerca de 15 μm . Em formas de realização específicas, as partículas de suporte são menores do que cerca de 10 μm , e em formas de realização mais específicas, as partículas de suporte são, menores do que cerca de 7,5 μm . Em formas de realização mais específicas, as partículas de suporte são menores do que cerca de 5 μm . Em outras formas de realização, mais do que cerca de 60 % das partículas de suporte estão dentro da faixa de cerca de 1 μm a cerca de 5 μm . Em outras formas de realização, mais do que cerca de 75 % das partículas de suporte estão dentro da faixa de cerca de 1 μm a cerca de 5 μm . Em formas de realização adicionais, mais do que cerca de 80 % das partículas de suporte estão dentro da faixa de cerca de 1 μm a cerca de 5 μm .

[26] Uma forma de realização de um sistema de tratamento de emissão é esquematicamente representada na Figura 1. Como pode ser observado na Figura 1, o escapamento contendo poluentes gasosos (incluindo

hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono e NO_x) e matéria particulada é transportada do motor 15 para um catalisador de oxidação 11. No catalisador de oxidação 11, hidrocarbonetos gasosos e não voláteis não queimados (isto é, a VOF) e monóxido de carbono são amplamente queimados para formar dióxido de carbono e água. A remoção de proporções substanciais da VOF usando o catalisador de oxidação, em particular, ajuda a impedir demasiadamente uma deposição da matéria particulada no filtro de fuligem 12 (isto é, entupimento), que é posicionado a jusante no sistema. Além disso, uma proporção substancial do NO do componente de NO_x é oxidado a NO_2 no catalisador de oxidação.

[27] A corrente de escapamento é transportada ao filtro de fuligem 12 que é revestido com uma composição de catalisador. De acordo com uma ou mais formas de realização, a matéria particulada incluindo a fração de fuligem e a VOF também são amplamente removidas (mais do que 80 %) pelo filtro de fuligem. A matéria particulada depositada no filtro de fuligem é queimada através da regeneração do filtro. A temperatura na qual a fração de fuligem da matéria particulada queima é reduzida pela presença da composição de catalisador disposta no filtro de fuligem. O filtro de fuligem catalisado 12 pode conter opcionalmente um catalisador de SCR para converter o NO_x na corrente de gás de escapamento para nitrogênio.

[28] Substratos de fluxo de parede úteis para sustentar as composições de catalisador têm uma pluralidade de passagens de fluxo de gás finas, substancialmente paralelas que se estendem ao longo do eixo longitudinal do substrato. Tipicamente, cada passagem é bloqueada em uma extremidade do corpo do substrato, com passagens alternadas bloqueadas em faces finais opostas. Tais carregadores monolíticos podem conter mais do que cerca de 250 células por polegada quadrada ($6,45 \text{ cm}^2$), e até cerca de 700 ou mais passagens de fluxo (ou “células”) por polegada quadrada ($6,45 \text{ cm}^2$) de seção transversal, embora muito menos possa ser usado. Por exemplo, o

carregador pode ter de cerca de 7 a 600, mais usualmente de cerca de 100 a 400, células por polegada quadrada ($6,45 \text{ cm}^2$) (“cpsi”). As células podem ter seções cruzadas que são retangulares, quadradas, circulares, ovais, triangulares, hexagonais, ou são de outras formas poligonais. Substratos de fluxo de parede tipicamente têm uma espessura de parede na faixa de cerca de 0,002 e 0,1 polegadas (0,0508 e 2,54 mm). Outras formas de realização têm substratos de fluxo de parede com uma espessura de parede na faixa de cerca de 0,002 e 0,025 polegadas (0,0508 e 0,635 mm). Formas de realização detalhadas têm espessuras de parede na faixa de cerca de 0,010 polegadas (0,254 mm) a cerca de 0,020 polegadas (0,508).

[29] As Figuras 2 e 3 ilustram um substrato de filtro de fluxo de parede 30 que tem uma pluralidade de passagens 52. As passagens são tubularmente fechadas pelas paredes internas 53 do substrato de filtro. O substrato tem uma extremidade de entrada 54 e uma extremidade de saída 56. Passagens alternadas são conectadas na extremidade de entrada com plugues de entrada 58, e na extremidade de saída com plugues de saída 60 para formar padrões tipo tabuleiro de damas opostos na entrada 54 e saída 56. Uma corrente de gás 62 entra através da entrada de canal não conectado 64, é interrompida pelo plugue de saída 60 e difunde através das paredes do canal 53 (que são porosas) ao lado de saída 66. O gás não pode voltar para o lado de entrada das paredes por causa dos plugues de entrada 58.

[30] As partículas de suporte de algumas formas de realização devem ser selecionadas do grupo que consiste de compostos de alumínio, compostos de zircônio, compostos de cério, zeólitos, compostos de silício, óxidos metálicos de base e combinações destes.

[31] Substratos de filtro de fluxo de parede, também referidos como monólitos de fluxo de parede e substratos de fluxo de parede, são compostos de materiais semelhantes à cerâmica tais como cordierita, α -alumina, carbetos de silício, nitreto de silício, zircônia, mulita, espodumênio, alumina-sílica-

magnésia ou silicato de zircônio, ou de metal refratário, poroso. Substratos de fluxo de parede também podem ser formados de materiais compósitos de fibra de cerâmica. O monólito de fluxo de parede de outras formas de realização é um ou mais de titanato de alumínio, cordierita, carbetto de silício, óxidos metálicos e cerâmicas.

[32] Várias formas de realização da invenção compreendem um monólito de fluxo de parede de titanato de alumínio, tendo uma porosidade na faixa de cerca de 40 % a cerca de 70 % . Outras formas de realização deste tipo têm um coeficiente de expansão térmica que é menor do que cerca de $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ quando medido a 1000°C . Formas de realização mais detalhadas têm um CTE menor do que cerca de $15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ quando medido a 1000°C . Em outras formas de realização, o monólito de fluxo de parede compreende um material selecionado de titanato de alumínio, cordierita e carbetto de silício.

[33] De acordo com algumas formas de realização detalhadas, o coeficiente de expansão térmica do filtro de fuligem é menor do que cerca de $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ quando medido a 800°C . Em outras formas de realização detalhadas, o CTE é menor do que cerca de $2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ quando medido a 800°C . Em formas de realização detalhadas adicionais, o CTE é menor do que cerca de $1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ quando medido a 800°C .

[34] O revestimento dos substratos de fluxo de parede com composição de catalisador é obtido imergindo-se os substratos verticalmente em uma porção da pasta fluida do catalisador tal que o topo do substrato é localizado exatamente acima da superfície da pasta fluida. Desta maneira, a pasta fluida contata a face de entrada de cada parede tipo favo de mel, mas é impedida de contatar a face de saída de cada parede. A amostra é deixada na pasta fluida durante cerca de 30 segundos. O substrato é removido da pasta fluida, e pasta fluida em excesso é removida do substrato de fluxo de parede primeiro permitindo-o drenar dos canais, depois por sopro com ar

comprimido (contra a direção da penetração da pasta fluida penetração), e depois puxando-se um vácuo da direção da penetração da pasta fluida. Usando-se esta técnica, a pasta fluida do catalisador permeia as paredes dos substrato, no entanto os poros não são obstruídos na medida em que a retropressão indevida aumentará no substrato acabado. Como usado aqui, o termo “permear” quando usado para descrever a dispersão da pasta fluida do catalisador no substrato, significa que a composição de catalisador é dispersa por toda a parede do substrato.

[35] Os substratos revestidos são secos tipicamente a cerca de 100° C e calcinados em uma temperatura mais alta (por exemplo, 300° C a 450° C). Depois de calcinar, a carga do catalisador pode ser determinada através do cálculo dos pesos revestidos e não revestidos do substrato. Como estará evidente àqueles de habilidade na técnica, a carga do catalisador pode ser modificada alterando-se o teor de sólidos da pasta fluida de revestimento. Alternativamente, imersões repetidas do substrato na pasta fluida de revestimento podem ser conduzidas, seguido pela remoção da pasta fluida em excesso como descrito acima.

[36] O catalisador é disperso em um material de suporte adequado tal como um óxido refratário com área de superfície alta e boa estabilidade térmica tal como um óxido de alumínio de área de superfície alta. Também, aluminas estabilizadas com um óxido secundário são suportes adequados. A estabilização de lantana de alumina fornece um suporte adequado para catalisadores de metal do grupo precioso. Também, misturas de aluminas são suportes adequados. Outras aluminas que são dopadas ou tratadas com óxidos tais como SiO₂, ZrO₂, TiO₂, etc. para fornecer estabilização ou química superficial melhorada também podem ser utilizadas. Outros materiais de suporte adequados incluem, mas não são limitados a, ZrO₂ e TiO₂, podem ser usados. Além dos óxidos de suporte debatidos acima, pode provar ser útil incluir outros óxidos cataliticamente funcionais para incorporar na zona

catalítica. Exemplos destes incluem CeO_2 , Pr_6O_{11} , V_2O_5 , e MnO_2 e combinações destes e misturas de óxido em solução sólidas, etc. Estes óxidos podem contribuir para a queima de hidrocarbonetos, especialmente hidrocarbonetos derivados de combustível pesado, e coque/fuligem depositados derivados da dismutação (isto é, desidrogenação ou desidrogenação oxidativa) do combustível injetado e deste modo fornecem atividade de combustão adicional à zona catalítica, e mais, impedem a desativação do PGM pelo coque derivado do hidrocarboneto da deposição.

EXEMPLOS

[37] Os seguintes exemplos ilustram ainda mais a presente invenção, mas certamente, não devem ser interpretados como de nenhum modo limitando seu escopo. Por exemplo, embora os exemplos sejam fornecidos para filtros de fluxo de parede de titanato de alumínio e cordierita, espera-se que filtros de carbeto de silício mostrem resultados similares de acordo com os exemplos descritos aqui.

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

[38] O substrato do filtro para as seguintes amostras é fabricado de titanato de alumínio com uma porosidade de 51 % do tamanho de poro médio entre 14 μm e 15 μm , 300 cpsi e uma espessura de parede de 13 mil (0,33 mm). O substrato tem uma dimensão de 2" x 6" (50,8 x 152,4 mm) cilíndrica.

Exemplo Comparativo A

[39] O catalisador do exemplo de referência tem a seguinte composição: 33,3 g/ft^3 (1110 g/m^3) de Pt, 16,7 g/ft^3 (557 g/m^3) de Pd, 0,5 g/in^3 (0,03 g/cm^3) de Siralox 1,5/100 (1,5 % de Si em Al_2O_3) e 0,1 g/in^3 (0,006 g/cm^3) de zeólito beta. A composição é a mesma em todo o comprimento do filtro.

[40] Para preparar a pasta fluida de revestimento do catalisador, uma solução de hidróxido de tetra monoetanolamina de platina foi impregnada em pó de Siralox por intermédio da técnica de umidade incipiente

em um misturador planetário. Depois, nitrato de paládio foi aplicado no pó de Pt/Siralox usando a mesma técnica de impregnação. O pó de metal precioso impregnado depois foi disperso em água para fazer uma pasta fluida. Esta pasta fluida foi moída usando um moinho contínuo para reduzir o tamanho de partícula de 90 % menor do que 4 micrometros ($D_{90} < 4 \mu\text{m}$). Antes da conclusão da moagem, zeólito foi adicionado na pasta fluida. A pasta fluida resultante foi ainda diluída com água para atingir 19 % de sólidos em peso. O pH final da pasta fluida foi 4,1.

[41] A pasta fluida depois foi revestida com camada de revestimento imergindo-se o substrato na pasta fluida com o lado de entrada do substrato abaixo e o lado de saída exatamente acima (cerca de 1/4 de polegada (0,635 cm)) do nível da pasta fluida. O substrato foi retirado da pasta fluida, e uma corrente de ar foi soprada do lado de saída até que nenhuma pasta fluida da composição de revestimento reativo estivesse aparecendo. As amostras de revestido depois foram secas a 110°C durante 2 horas e calcinadas em ar a 450°C durante 1 hora.

Exemplo B

[42] Um compósito de Ce/Zr ($0,3 \text{ g/in}^3$ ($0,02 \text{ g/cm}^3$)) com $D_{90} < 4$ foi usado para este exemplo. O pó de Ce/Zr foi usado sem redução adicional no tamanho de partícula. A pasta fluida foi revestida com camada de revestimento em uma maneira similar como o Exemplo A.

Exemplo C

[43] A forma de amônio de ZSM-5 ($0,3 \text{ g/in}^3$ ($0,02 \text{ g/cm}^3$)) com $D_{90} < 13 \mu\text{m}$ foi usada para esta amostra. O pó de zeólito foi usado sem outra redução do tamanho de partícula. A pasta fluida foi revestida com camada de revestimento em uma maneira similar como o Exemplo A.

Exemplo D

[44] Um pó de Siralox 1,5 ($0,1 \text{ g/in}^3$ ($0,006 \text{ g/cm}^3$)) moído a $D_{90} < 5 \mu\text{m}$ foi usado para esta amostra. A pasta fluida foi revestida com camada de

revestimento em uma maneira similar como o Exemplo A.

Exemplo E

[45] Um pó de Siralox 1,5 ($0,3 \text{ g/in}^3$ ($0,02 \text{ g/cm}^3$)) foi usado para esta amostra. O pó foi moído a $D_{90} < 6 \text{ }\mu\text{m}$ com ácido tartárico adicionado antes da moagem. A pasta fluida foi revestida com camada de revestimento de ambos os lados de entrada e lado de saída para obter a carga de composição de revestimento reativo total de $0,3 \text{ g/in}^3$ ($0,02 \text{ g/cm}^3$).

Exemplo F

[46] Um jato de pó de alumina moído foi usado, que tem um $D_{90} < 7 \text{ }\mu\text{m}$. Este pó de alumina foi ainda moído em um moinho contínuo a $D_{90} < 5 \text{ }\mu\text{m}$. A pasta fluida foi revestida a partir do lado de entrada para alcançar uma composição de revestimento reativo de $0,40 \text{ g/in}^3$ ($0,024 \text{ g/cm}^3$).

[47] A Figura 4 mostra um gráfico do coeficiente de expansão térmica (CTE) por exemplos (Amostras) A F. Estas medições foram realizadas a 1000° C . Um CTE inferior é indicativo de um mais filtro de fuligem catalisado robusto. Todas das amostras moídas (Exemplos B-F) demonstram CTEs inferiores do que o Exemplo Comparativo A. Filtros de fuligem catalisados com CTEs abaixo de $15 \times 10^{-7}/^\circ \text{ C}$ foram observados serem robustos. CTEs entre 15×10^{-7} e $25 \times 10^{-7}/^\circ \text{ C}$ estão sendo investigados quanto à robustez. Todas das amostras moídas têm CTEs abaixo de $25 \times 10^{-7}/^\circ \text{ C}$, com a maior parte estando abaixo de $15 \times 10^{-7}/^\circ \text{ C}$.

Exemplos G a I

[48] Um pó de alumina moída a jato, tendo um $D_{90} < 7 \text{ }\mu\text{m}$, foi ainda classificado mecanicamente em 3 cortes - fino (Exemplo G), médio (Exemplo H) e grosso (Exemplo I). As distribuições do tamanho de partícula (PSD) são mostradas na Figura 5. Exemplo G, o pó fino, tem 10 % das partículas com um tamanho menor do que cerca de $1,1 \text{ }\mu\text{m}$ ($90 \% > 1,1 \text{ }\mu\text{m}$). Exemplo H, o pó médio, tem 10 % das partículas com um tamanho menor do que cerca de $1,7 \text{ }\mu\text{m}$ ($90 \% > 1,7 \text{ }\mu\text{m}$). Exemplo I, o pó grosso, tem 10 % das

partículas com um tamanho menor do que cerca de 2,0 μm (ou 90 % > 2,0 μm).

[49] Cada corte dos pós classificados foi usado como um suporte de alumina para preparar um filtro de fuligem catalisado. Um pó de alumina foi adicionado em água para fabricar uma pasta fluida alumina. Tetramonoetanolamina de platina foi adicionada à pasta fluida às gotas, e depois nitrato de paládio foi adicionado à pasta fluida na mesma forma. A pasta fluida foi revestida com composição de revestimento reativo em um substrato de titanato de alumínio. O substrato tem uma porosidade de cerca de 51 %, um tamanho de partícula médio de cerca de 14 a 15 μm , uma densidade celular de cerca de 300 cpsi, e espessura de parede de cerca de 13 mil (0,03 cm). A dimensão do substrato é 2" x 6" (5,08 x 15,24 cm) cilíndrica. O filtro revestido foi seco a 110° C durante 2 horas e depois calcinado a 450° C durante 2 horas. As quantidades de Pt e Pd são equivalentes a 23,3 g/ft³ (777 g/m³) de Pt e 11,7 g/ft³ (390 g/m³) de Pd. A quantidade de alumina foi 0,35 g/in³ (0,02 g/cm³). A carga da composição de revestimento reativo é a mesma para cada um dos filtros revestidos.

[50] O coeficiente de expansão térmica (CTE) foi medido para cada um dos filtros revestidos de 25° a 1000° C. Os valores de CTE a 1000° C são resumidos na Figura 6. Os CTEs são cerca de 20,5, 12,3 e 10,0 para filtros revestidos com pó de alumina “fino”, “intermediário” e “grosso”, respectivamente.

Exemplos Comparativos J a L

[51] Uma solução de hidróxido de tetramonoetanolamina de platina foi impregnada em pó Siralox por intermédio da técnica de umedecimento incipiente em um misturador planetário. Ácido acético (5 % em peso em relação ao pó) foi adicionado ao pó. O pó impregnado com metal precioso depois foi disperso em água para fabricar uma pasta fluida. Esta pasta fluida foi moída usando um moinho contínuo para reduzir o tamanho de partícula

para 90 % menos do que 4 micrômetros ($D_{90} < 4 \mu\text{m}$). Antes da conclusão da moagem, pó de Ce/Zr foi adicionado na pasta fluida. A pasta fluida depois foi revestida com composição de revestimento reativo imergindo-se um substrato de filtro na pasta fluida com o lado de entrada do substrato abaixo e o lado de saída exatamente acima (cerca de $\frac{1}{4}$ polegada (0,632 cm)) do nível da pasta fluida. O substrato foi retirado da pasta fluida, e uma corrente de ar foi soprada do lado de saída até que a pasta fluida da composição de revestimento reativo parasse de aparecer. A amostra revestida depois foi seca a 110°C durante 2 horas e calcinada em ar a 450°C durante 2 horas. Três tipos de substratos foram revestidos com a mesma pasta fluida para obter a seguinte composição de catalisador, 5 g/ft^3 (167 g/m^3), $0,2 \text{ g/in}^3$ ($0,012 \text{ g/cm}^3$) de Siralox, $0,1 \text{ g/in}^3$ ($0,06 \text{ g/cm}^3$) de Ce/Zr. As propriedades dos 3 tipos de substratos são descritas na Tabela 1.

Tabela 1

Exemplo	Substrato	Tamanho (mm)	CPSI	Espessura da parede (mil)(=0,0254mm)	Porosidade (%)	Tamanho de poro médio (μm)
J	Titanato de alumínio	143,8 x 143,8 x 152,4	270	16	52	15
K	Cordierita Tipo 1	143,8 x 143,8 x 152,4	250	15	50	20
L	Cordierita tipo 2	143,8 x 143,8 x 152,4	300	16	48	12

Exemplos M a O

[52] Um pó de alumina moído seco foi usado para o revestimento. Este pó de alumina tem a seguinte distribuição de tamanho de partícula (PSD): 90 % das partículas menores do que $< 5 \mu\text{m}$ e 90 % das partículas maiores do que $1,1 \mu\text{m}$. A comparação de PSD entre a pasta fluida moída úmida (dos Exemplos J a L) e a alumina moída seca (este exemplo) é ilustrada na Figura 7.

[53] O pó de alumina foi adicionado em água para fabricar uma pasta fluida de alumina. Tetramonoetanolamina de platina foi adicionado à pasta fluida às gotas, e depois nitrato de paládio foi adicionado à pasta fluida

na mesma forma. A pasta fluida foi revestida com composição de revestimento reativo em cada um dos três substratos de filtro mostrados na Tabela I. Os filtros revestidos foram secos a 110° C durante 2 horas e depois calcinado a 450° C durante 2 horas. As cargas de metal e composição de revestimento reativo são as mesmas como as cargas para as amostras de referência.

[54] A Figura 8 mostra uma comparação das CTEs (medidas a 800° C) das amostras de referência (Exemplos J a L) e as amostras fabricadas do pó de alumina moído seco com menos finos (Exemplos M a O). Para cada substrato de filtro, a CTE é significativamente reduzida usando-se pós com menos partículas finas.

Exemplos P a Q

[55] A composição de revestimento reativo do catalisador para as amostras P e Q contém a mesma quantidade de metais preciosos (50 g/ft³ (1667 g/m³), Pt/Pd = 2:1) e componentes metálicos de base (0,4 g/in³ (0,02 g/cm³) de suporte, 0,1 g/in³ (0,006 g/cm³) de zeólito beta). Ambas as amostras foram revestidas no mesmo tipo de substrato de filtro (SiC, 50 % de porosidade, tamanho de poro médio 20 µm, 300 cpsi, 12 mil (0,305 mm) de espessura de parede). Entretanto, as pastas fluidas da composição de revestimento reativo foram fabricadas por processos diferentes. A Amostra P foi fabricada por um mesmo processo como a Amostra A. A Amostra Q foi fabricada por um mesmo processo como a Amostra M.

[56] Os filtros de fuligem catalisados (Amostras P e Q) foram testados em um sistema de reator de fluxo com uma alimentação contendo 1000 ppm de CO, 450 ppm de hidrocarbonetos em uma base de C1, 100 ppm de NO, 10 % de O₂, 7 % de água, 5 % de CO₂ com o equilíbrio composto com N₂. A constituição de hidrocarboneto foi igual às porções de propeno, tolueno e decano, todos na base de C1. A velocidade espacial para o teste foi 35.000 h⁻¹. O sistema foi equipado com analisadores de CO, HC, CO₂ assim como

um espectrômetro de FTIR e um espectrômetro de massa, que foram usados para determinar a eficiência de conversão de um catalisador. Um catalisador foi primeiro saturado com a alimentação a 90° C durante 90 segundos, a temperatura depois foi elevada para 300° C em 20° C/minuto. As concentrações dos reagentes e produtos foram continuamente monitoradas e registradas. As conversões de CO e hidrocarbonetos totais (THC) em vários momentos foram calculadas como uma diferença relativa entre a concentração na alimentação (sem passar o catalisador) e a concentração resultante depois de passar através do catalisador. Antes do teste, as amostras foram envelhecidas em um aparelho a 700° C durante quatro horas com ar fluente e 10 % de vapor. As amostras depois foram envelhecidas em um aparelho a 800° C durante um adicional de quatro horas.

[57] A Figura 9 mostra uma comparação do desempenho catalítico (curvas de ignição de CO e HC) de Amostras P e Q. Tanto CO quanto HC para ignição da Amostra Q em temperaturas muito mais baixas (mais ativas) compararam-se àqueles da Amostra P. A T50 (definida como a temperatura em 50 % de conversão) para CO sobre a Amostra Q é 14° C mais baixa do que aquela da Amostra P, e a diferença para T50 de HC é 36° C. De acordo com uma ou mais formas de realização, o filtro de fuligem catalisado exibe uma T50 para monóxido de carbono de menos do que cerca de 130° C quando testado de acordo com o procedimento descrito acima para os exemplos P e Q. Em outras formas de realização, o filtro de fuligem catalisado exibe uma T50 para hidrocarbonetos de menos do que cerca de 130° C quando testado de acordo com o mesmo procedimento nos Exemplos P e Q. Em outras formas de realização, o filtro de fuligem catalisado exibe uma T50 para monóxido de carbono e hidrocarbonetos menor do que cerca de 130° C quando testado sob estas condições. Ainda em outras formas de realização, o filtro de fuligem catalisado exibe uma T70 (70 % de conversão) para hidrocarbonetos menor do que cerca de 180° C, ou menor do que cerca de 160° C, ou menor do que

cerca de 140° C ou menor do que cerca de 130° C quando medido de acordo com o procedimento dos Exemplos P e Q.

[58] Conseqüentemente, embora a presente invenção tenha sido divulgada em combinação com várias formas de realização desta, deve ser entendido que outras formas de realização devem cair dentro do espírito e escopo da invenção, como definido pelas reivindicações seguintes.

[59] Referência por todo este relatório descritivo para “uma forma de realização,” “algumas formas de realização,” “uma ou mais formas de realização” ou “uma forma de realização”, significa que um aspecto, estrutura, material, ou característica particulares descritos em combinação com a forma de realização são incluídos em pelo menos uma forma de realização da invenção. Assim, as aparências das frases tais como “em uma ou mais formas de realização,” “em algumas formas de realização,” “em uma forma de realização” ou “em uma forma de realização” em vários lugares por todo este relatório descritivo não estão necessariamente se referindo à mesma forma de realização da invenção. Além disso, os aspectos, estruturas, materiais, ou características particulares podem ser combinados em qualquer maneira adequada em uma ou mais formas de realização.

[60] Embora a invenção aqui tenha sido descrita com referência às formas de realização particulares, deve ser entendido que estas formas de realização são meramente ilustrativas dos princípios e aplicações da presente invenção. Estará evidente àqueles habilitados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas ao método e aparelho da presente invenção sem divergir do espírito e escopo da invenção. Assim, é intencionado que a presente invenção inclua modificações e variações que estão dentro do escopo das reivindicações anexas e seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Filtro de fuligem catalisado, caracterizado pelo fato de que compreende:

um monólito de fluxo de parede (30) tendo uma pluralidade de passagens que se estendem longitudinalmente (52) formadas por paredes que se estendem longitudinalmente (53) limitando e definindo as ditas passagens, as passagens compreendendo passagens de entrada tendo uma extremidade de entrada aberta (64) e extremidade de saída fechada (60), e passagens de saída tendo uma extremidade de entrada fechada (58) e uma extremidade de saída aberta (66), o monólito de fluxo de parede incluindo microtrincas tendo uma largura média menor do que $0,4\ \mu\text{m}$, e poros tendo um tamanho de poro médio na faixa de $10\ \mu\text{m}$ a $25\ \mu\text{m}$; e

uma composição de revestimento reativo disposta dentro das paredes do monólito de fluxo de parede, a composição de revestimento reativo incluindo catalisador compreendendo partículas de suporte e pelo menos um metal precioso, onde pelo menos 90 % das partículas de suporte têm tamanhos de partícula maiores do que cerca do tamanho médio das microtrincas e pelo menos 90 % das partículas de suporte têm tamanhos de partícula menores do que cerca do tamanho médio dos poros do monólito de fluxo de parede, em que o tamanho de 90 % das partículas de suporte é maior do que $0,5\ \mu\text{m}$.

2. Filtro de fuligem catalisado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tamanho de 90 % das partículas de suporte é maior do que $1\ \mu\text{m}$.

3. Filtro de fuligem catalisado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tamanho de mais do que 60 % das partículas de suporte é de 1 a $5\ \mu\text{m}$.

4. Filtro de fuligem catalisado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas de suporte são selecionadas do

grupo que consiste de compostos de alumínio, compostos de zircônio, compostos de cério, zeólitos, compostos de silício, óxidos metálicos de base e combinações destes.

5. Filtro de fuligem catalisado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monólito de fluxo de parede (30) compreende titanato de alumínio tendo uma porosidade na faixa de 40 % a 70 %.

6. Filtro de fuligem catalisado de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o filtro de fuligem exibe um coeficiente de expansão térmica menor do que $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ quando medido a 1000°C .

7. Filtro de fuligem catalisado de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o filtro de fuligem exibe um coeficiente de expansão térmica menor do que $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ quando medido a 800°C .

8. Filtro de fuligem catalisado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o filtro exibe uma temperatura T70 para hidrocarbonetos menor do que 180°C quando o filtro é envelhecido a 700°C durante quatro horas com ar fluente e 10% de vapor seguido por envelhecimento a 800°C durante quatro horas e testado em um sistema de reator de fluxo com uma alimentação contendo 1000 ppm de CO, 450 ppm de hidrocarbonetos em uma base de C1, 100 ppm de NO, 10 % de O_2 , 7 % de água, 5 % de CO_2 com o equilíbrio composto por N_2 , a constituição de hidrocarboneto sendo porções iguais de propeno, tolueno e decano na base de C1, o teste sendo precedido por saturação do filtro com o gás de alimentação a 90°C durante 90 segundos, depois elevando a temperatura até 300°C em uma taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

9. Método para fabricar um monólito de fluxo de parede (30) para um filtro de fuligem catalisado como definido na reivindicação 1, revestido com catalisador contendo microtrincas tendo uma largura média menor do que $0,4\ \mu\text{m}$ e poros tendo um tamanho de poro médio na faixa de 10

µm a 25 µm, caracterizado pelo fato de que compreende:

fornece um monólito de fluxo de parede (30) tendo uma pluralidade de passagens que se estendem longitudinalmente (52) formada por paredes que se estendem longitudinalmente (53) limitando e definindo as ditas passagens, as passagens compreendendo passagens de entrada tendo uma extremidade de entrada aberta (64) e extremidade de saída fechada (60), e passagens de saída tendo uma extremidade de entrada fechada (58) e uma extremidade de saída aberta (66) e revestir o monólito de fluxo de parede (30) com uma composição de revestimento reativo na forma de uma pasta fluida aquosa que contém um material catalítico termicamente decomponível e partículas sólidas, pelo menos 90 % das partículas têm um tamanho de partícula maior do que cerca do tamanho médio das microtrincas, e pelo menos 90 % das partículas têm um tamanho de partícula menor do que cerca do tamanho médio dos poros; e

aquecer o monólito de fluxo de parede (30) revestido a uma temperatura suficiente para secar a composição de revestimento reativo.

FIG. 1

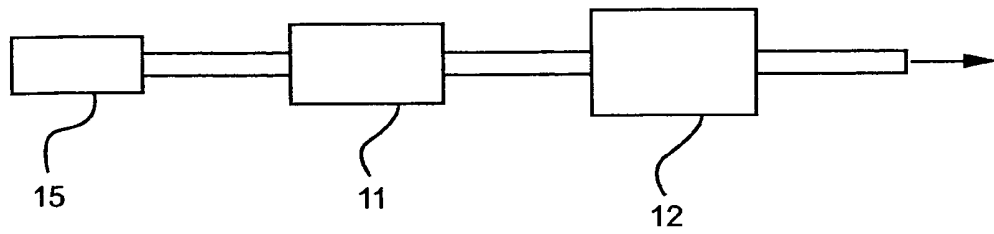


FIG. 2

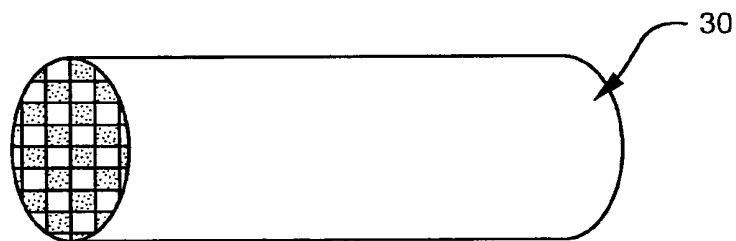
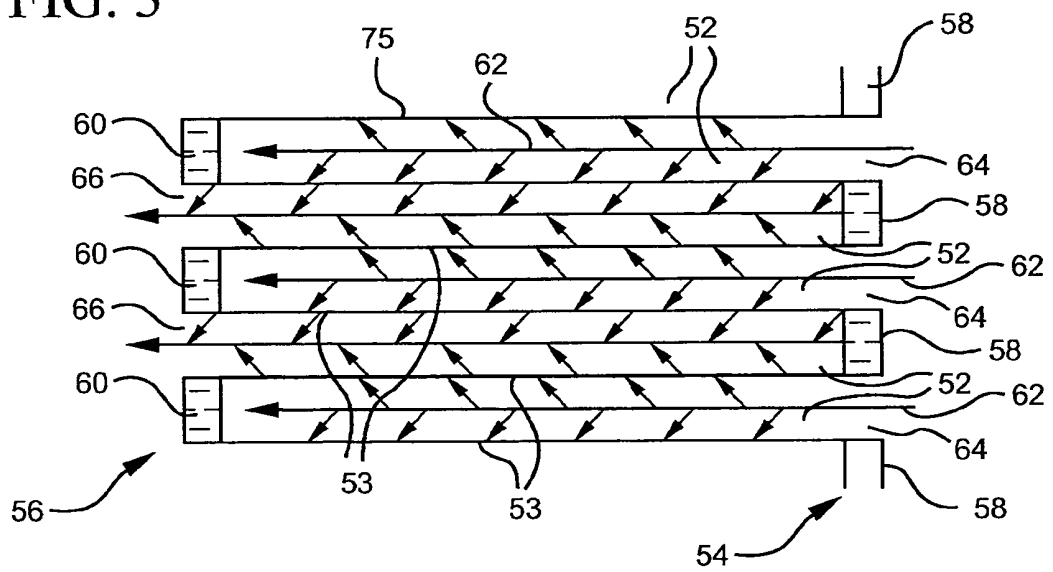


FIG. 3



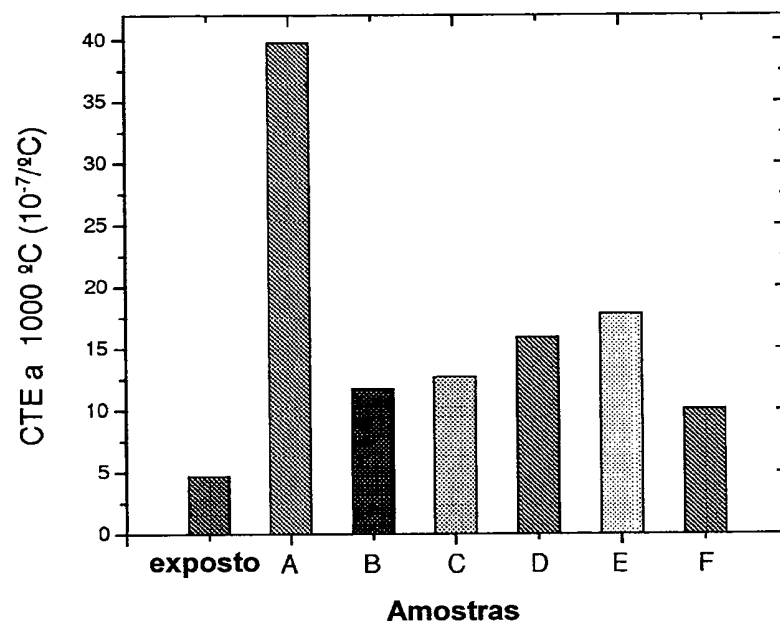


FIG. 4

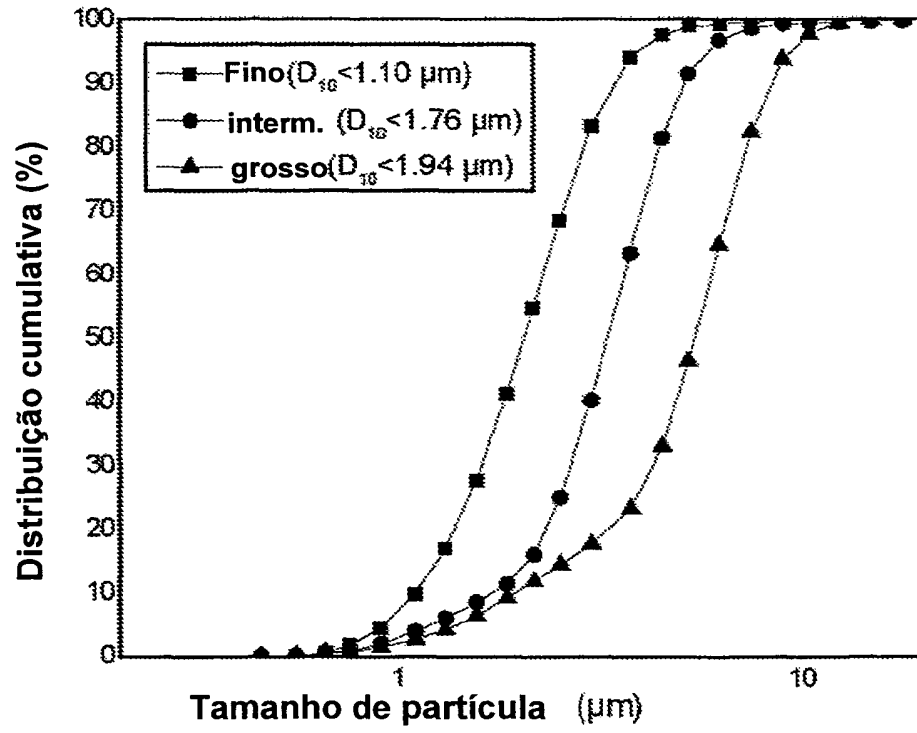


FIG. 5

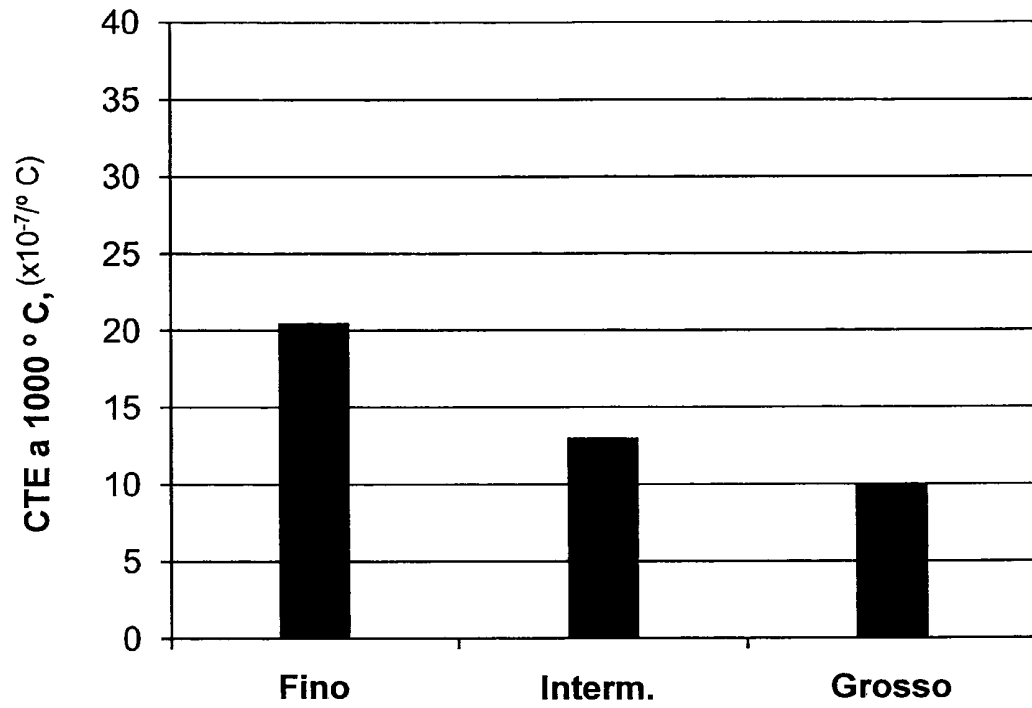


FIG. 6

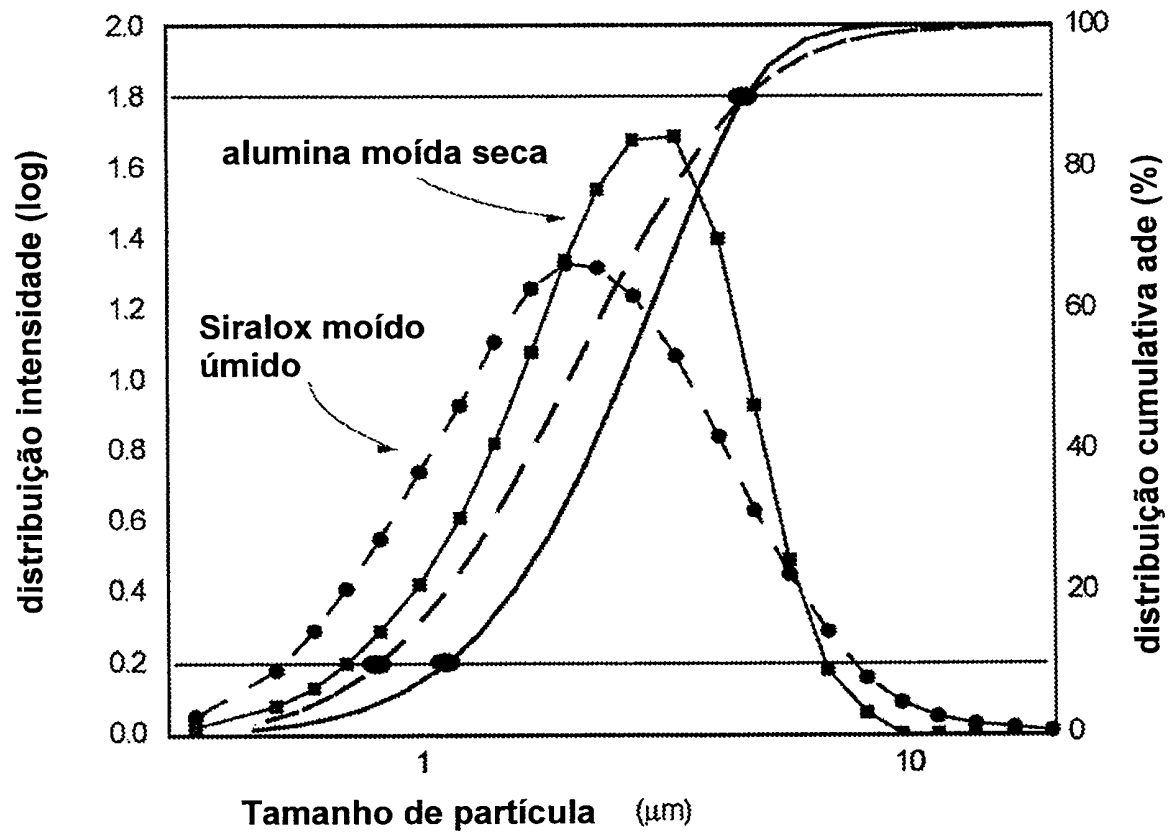


FIG. 7

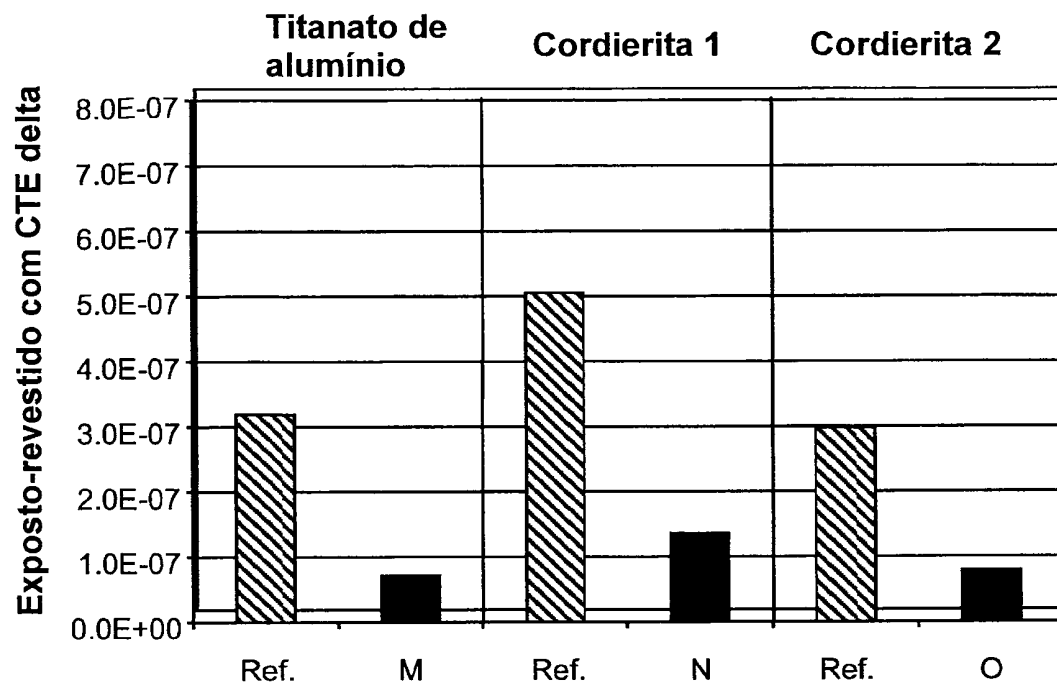


FIG. 8

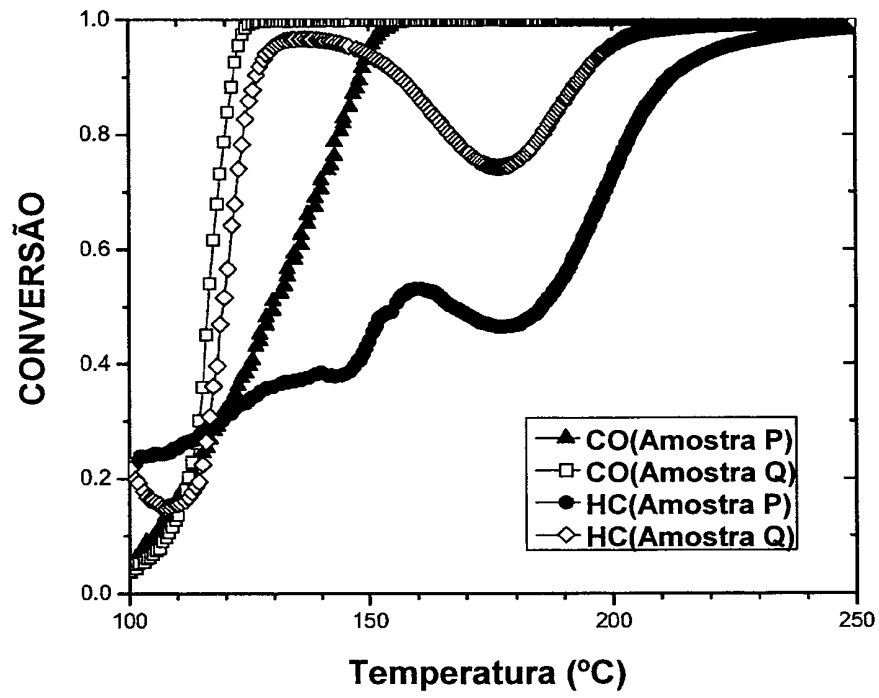


FIG. 9