



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

(11) PI 0814953-4 B1

(22) Data do Depósito: 05/08/2008

(45) Data de Concessão: 21/03/2017



(54) Título: COMPÓSITO DE CATALISADOR, MÉTODO PARA TRATAR UM GÁS QUE COMPREENDE HIDROCARBONETOS, MONÓXIDO DE CARBONO, E ÓXIDOS DE NITROGÊNIO E PARA FABRICAR UM COMPÓSITO DE CATALISADOR E SISTEMA DE ESCAPAMENTO

(51) Int.Cl.: B01J 21/06; B01J 23/44; B01J 23/63; B01J 35/04; B01J 37/02

(30) Prioridade Unionista: 09/08/2007 US 11/836476, 15/01/2008 US 12/014295

(73) Titular(es): BASF CATALYSTS LLC

(72) Inventor(es): KNUT WASSERMANN; STEPHAN SIEMUND; MICHEL DEEBA; HAROLD RABINOWITZ

“COMPÓSITO DE CATALISADOR, MÉTODO PARA TRATAR UM GÁS QUE COMPREENDE HIDROCARBONETOS, MONÓXIDO DE CARBONO, E ÓXIDOS DE NITROGÊNIO E PARA FABRICAR UM COMPÓSITO DE CATALISADOR E SISTEMA DE ESCAPAMENTO”

5 REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido é uma continuação-em-parte do pedido de patente US 11/836476 depositado em 9 de agosto de 2007 e também reivindica prioridade do pedido de patente US 12/014295, depositado em 15 de janeiro de 2008 ambos os quais são aqui incorporados por referência na sua
10 totalidade.

CAMPO TÉCNICO

Esta invenção geralmente trata de catalisadores usados para tratar correntes gasosas contendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio. Mais especificamente, esta invenção é dirigida a
15 catalisadores de três vias (TWC).

HISTÓRICO

Catalisadores de conversão de três vias (TWC) têm utilidade em vários campos inclusive o tratamento de correntes de gás de escapamento provenientes de motores de combustão interna, tais como de automóvel, de
20 caminhão e outros motores abastecidos com gasolina. Padrões de emissão para contaminantes não queimados de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxido de nitrogênio foram fixados por vários governos e devem ser satisfeitos por veículos mais velhos como também pelos novos. A fim de satisfazer tais padrões, conversores catalíticos que contêm um catalisador de
25 TWC são localizados na linha de gás de escapamento de motores de combustão interna. Tais catalisadores promovem a oxidação por oxigênio na corrente de gás de escapamento de hidrocarbonetos e monóxido de carbono não queimados como também a redução de óxidos de nitrogênio a nitrogênio.

Catalisadores de TWC conhecidos que exibem boa atividade e

vida longa compreendem um ou mais metais do grupo da platina (por exemplo, platina, paládio, ródio, rênio e irídio) dispostos sobre um suporte de óxido de metal refratário de alta área de superfície, p. ex., um revestimento de alumina de alta área de superfície. O suporte é carregado sobre um veículo ou

5 substrato apropriado tal como um veículo monolítico compreendendo uma cerâmica refratária ou estrutura metálica em colméia, ou partículas refratárias tais como esferas ou segmentos curtos, extrudados de um material refratário apropriado. Podem ser fabricados catalisadores de TWC em muitas formas. A patente US 6.478.874, por exemplo, descreve um sistema para revestimento

10 catalítico de um substrato. Detalhes de um catalisador de TWC são encontrados em, por exemplo, patentes US 4.714.694 e 4.923.842. As patentes US 5.057.483, 5.597.771 e 7.022.646 e WO95/35152 descrevem catalisadores de TWC que têm duas camadas com metais preciosos. A patente US 6.764.665 descreve um catalisador de TWC que tem três camadas,

15 inclusive uma camada de paládio que não tem substancialmente nenhum componente de armazenamento de oxigênio. A patente US 5.898.014 descreve composições de catalisador que contêm componentes de armazenamento de oxigênio. A patente US 5.597.771 provê um catalisador de duas camadas onde uma camada tem um metal do grupo da platina em

20 contato íntimo com um componente de armazenamento de oxigênio, e em uma segunda camada, é essencial que céria não esteja em contato íntimo com um metal do grupo da platina.

Os materiais de suporte de alta área de superfície também chamados de “alumina gama” ou “alumina ativada”, tipicamente exibem uma

25 área de superfície BET de mais de 60 metros quadrados por grama (m^2/g), freqüentemente até cerca de 200 m^2/g ou mais alto. Tal alumina normalmente é uma mistura das fases γ e δ de alumina, mas também pode conter quantidades significativas de fases ϵ , κ e θ de alumina. Podem ser usados óxidos de metal refratários diferentes de aluminas ativadas como um

suporte para pelo menos alguns dos componentes catalíticos em um determinado catalisador. Por exemplo, céria, zircônia, alfa alumina a granel outros materiais são conhecidos para tal uso. Embora muitos destes materiais sofram da desvantagem de ter uma área de superfície de BET
5 consideravelmente mais baixa que alumina ativada, essa desvantagem tende a ser compensada por uma maior durabilidade do catalisador resultante.

Em um veículo em movimento, temperaturas de gás de escapamento podem alcançar 1000°C, e tais temperaturas elevadas fazem o material de suporte de alumina ativada (ou outro) sofrer degradação térmica
10 causada por uma transição de fase com contração de volume acompanhante, especialmente na presença de vapor d'água, pelo que o metal catalítico se torna ocluído no meio de suporte contraído com uma perda de área de superfície de catalisador exposta e uma diminuição correspondente na atividade catalítica. É um expediente conhecido na arte estabilizar suportes de
15 alumina contra tal degradação térmica pelo uso de materiais tais como zircônia, titânia, óxidos de metal de terra alcalinos como tais como bária, cálcia ou estrôncia ou óxidos de metal de terra rara tais como céria, lantânia e misturas de dois ou mais óxidos de metal de terra rara. Por exemplo, ver C. D. Keith et al, Pat US 4.171.288, de que todo o teor inteiro está é incorporado
20 por referência.

Óxido de cério (céria) a granel é conhecido para prover um excelente suporte de óxido refratário por metais de grupo da platina diferentes de ródio, e possibilita a consecução de pequenos cristalitos altamente dispersos de platina sobre as partículas de céria, e que a céria a granel pode
25 ser estabilizada por impregnação com uma solução de um composto de alumínio, seguida por calcinação. A patente US 4.714.694, nomeando C. Z. Wan et al. como inventores e incorporada aqui como referência, descreve céria a granel estabilizada com alumínio, opcionalmente combinada com uma alumina ativada, para servir como um suporte de óxido refratário para

componentes de metal do grupo da platina impregnados no mesmo. O uso de céria a granel como um suporte de catalisador para catalisadores de metal do grupo da platina diferente de ródio, também é descrito nas patentes US 4.727.052 e 4.708.946, cada uma incorporada aqui como referência.

5 Catalisadores em múltiplas camadas são extensamente usados em TWC. É uma meta continuada desenvolver sistemas de catalisador de conversão de três vias que têm a capacidade de oxidar hidrocarbonetos e monóxido de carbono enquanto reduzindo óxidos de nitrogênio a nitrogênio. É também uma meta utilizar componentes de catalisadores de TWC,
10 especialmente os metais preciosos, tão eficientemente quanto possível. Ademais, há uma necessidade contínua de desenvolver catalisadores de três vias que são efetivos durante a partida a frio e condições transientes ricas.

SUMÁRIO

São previstos catalisadores de três vias que usam um
15 componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio (OSC) tal coma céria de tal modo que substancialmente todo o componente de armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o paládio. Historicamente, pelo menos uma porção do OSC foi mantida separada do paládio. Catalisadores de acordo com a presente invenção apresentam
20 melhores conversões NO_x, HC, e de CO comparadas a catalisadores que têm OSC e paládio na mesma camada de lavagem, e onde o OSC não foi misturado intimamente com o paládio. Também previstos são sistemas que usam estes catalisadores paládio e OSC em combinação com um segundo compósito catalisador tendo um componente de ródio estando presente em
25 uma baixa quantidade.

Em um primeiro aspecto, um compósito catalisador compreende: um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um componente de paládio e um suporte de compósito de céria-zircônia, a céria estando presente em uma quantidade na faixa de 10 a

70% em peso, em que substancialmente toda a céria está em contato íntimo com pelo menos uma porção do componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

5 Outros aspectos provêem métodos para tratar um gás compreendendo hidrocarboneto, monóxido de carbono, e óxidos de nitrogênio, o método compreendendo: contatar o gás em uma corrente de escapamento de um motor a gasolina com um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um componente de paládio e um
10 suporte de compósito de céria-zircônia, a céria estando presente em uma quantidade na faixa de 10 a 70% em peso, em que substancialmente toda a céria está em contato íntimo com pelo menos uma porção do componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e
15 reduzir óxidos de nitrogênio.

 Em um outro aspecto, é previsto um compósito de catalisador compreendendo: um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um metal precioso selecionado de um componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de
20 armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que substancialmente todo o componente de armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e
25 reduzir óxidos de nitrogênio.

 Em um outro aspecto, é previsto um método para tratar um gás compreendendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e óxidos de nitrogênio, o método compreendendo inclui: contatar o gás em uma corrente de escapamento de um motor a gasolina com um material catalítico sobre um

veículo, o material catalítico compreendendo um metal precioso selecionado de um componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que substancialmente todo o

5 componente de armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

Um aspecto adicional provê um método de fabricar um

10 compósito de catalisador, o método compreendendo: formar um material catalítico associando uma quantidade de um metal precioso selecionado de um componente de paládio sobre um suporte compreendendo um componente de armazenamento de oxigênio e um ou mais dentre um promotor, estabilizador, ou aglutinante de tal forma que o material catalítico

15 compreende o componente de armazenamento de oxigênio em uma quantidade de pelo menos 10%; depositar o material catalítico sobre um veículo; e secar o material catalítico e o veículo para formar o compósito de catalisador; em que substancialmente todo o componente de armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o componente de paládio e o material

20 catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

Um outro aspecto provê um sistema de escapamento efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio, o sistema compreendendo

25 uma combinação de um primeiro compósito e um segundo compósito, em que o primeiro compósito compreende um metal precioso selecionado de um componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que substancialmente todo o

componente de armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o componente de paládio; e o segundo compósito compreende um material catalítico que tem uma baixa quantidade de um componente de ródio.

DESCRIÇÃO DETALHADA

5 A presente invenção se refere a materiais catalíticos, compósitos de catalisador usando os materiais catalíticos, e sistemas de compósitos do tipo geralmente chamado de catalisador de conversão de três vias tendo a capacidade de catalisar simultaneamente a oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono e a redução de óxidos de nitrogênio.

10 Verificou-se que o uso de paládio em conjunto com um componente de armazenamento de oxigênio provê efeitos sinérgicos para NO_x e conversão de hidrocarboneto. A este respeito, conversões de NO_x tradicionalmente obtidas por ródio podem ser conseguidas com paládio em combinação com OSC. Em uma ou mais modalidades, o material catalítico contém paládio

15 como seu metal precioso primário, o material catalítico sendo substancialmente livre de outros metais preciosos. Referência a “substancialmente livre de outros metais preciosos” significa que metais preciosos diferente de paládio, tais como platina e ródio, podem estar presentes a um nível inferior ou igual a aproximadamente 200 ppm até o

20 ponto em que, por exemplo, a presença dos outros metais preciosos não aumente significativamente o custo dos materiais catalíticos.

 Em um primeiro aspecto, um compósito de catalisador compreende: um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um componente de paládio e um suporte de compósito de

25 céria-zircônia, a céria estando presente em uma quantidade na faixa de 10 a 70% em peso, em que substancialmente toda a céria está em contato íntimo com pelo menos uma porção do componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio. Em uma

modalidade, a céria está presente em uma quantidade na faixa de 20 a 50%. Em outras modalidades, uma relação molar de paládio para cério em contato íntimo está na faixa de 1:3000 a 1:30 (em outras modalidades, 1:300 a 1:35, 1:200 a 1:40, ou até mesmo 1:100 a 1:50). Referência a relação molar significa a quantidade de moles de Pd (peso molecular de cerca de 106) para cério (peso molecular de cerca de 140) presentes no material catalítico que são considerados estando em contato íntimo.

Em uma modalidade adicional, o compósito de céria-zircônia compreende céria em uma quantidade de pelo menos 5% em peso do compósito de céria-zircônia.

Em uma modalidade detalhada, o compósito de céria-zircônia ainda compreende lantânia, neodímia, praseodímia, samário, ítria, ou combinações dos mesmos. O compósito de céria-zircônia pode compreender lantânia em uma quantidade na faixa de 1-10% em peso para o compósito de céria-zircônia.

Uma outra modalidade prevê que o componente de paládio é associado sobre o compósito de céria-zircônia em uma quantidade de pelo menos 0,1% em peso do compósito de céria-zircônia.

Outras modalidades prevêem que o material catalítico compreende ainda um óxido de metal refratário de alta área de superfície. Em uma ou mais modalidades, o óxido de metal refratário de alta área de superfície compreende um composto ativado selecionada do grupo que consiste em alumina, alumina-zircônia, alumina-céria-zircônia, lantânia-alumina, lantânia-zircônia-alumina, bária-alumina, bária lantânia-alumina, bária lantânia-neodímia alumina, e alumina-céria.

Modalidades adicionais podem ainda compreender um promotor selecionado do grupo que consiste em BaO, SrO, La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , e combinações dos mesmos..

Outros aspectos prevêem métodos para tratar um gás

compreendendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e óxidos de nitrogênio, o método compreendendo: contatar o gás dentro uma corrente de escapamento de um motor a gasolina com um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um componente de paládio e um
5 suporte de compósito de céria-zircônia, a céria estando presente em uma quantidade na faixa de 10 a 70% em peso, em que substancialmente toda a céria está em contato íntimo com pelo menos uma porção do componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e
10 reduzir óxidos de nitrogênio.

Um aspecto prevê um compósito de catalisador compreendendo: um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um metal precioso selecionado de um componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de
15 armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que substancialmente todo o componente de armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e
20 reduzir óxidos de nitrogênio. Em uma ou mais modalidades, o material catalítico está substancialmente livre de outros componentes de metal preciosos.

Em uma modalidade, emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio são reduzidas comparadas a um
25 compósito comparativo compreendendo o componente de paládio e o componente de armazenamento de oxigênio em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que uma porção do componente de armazenamento de oxigênio não entra em contato íntimo com o componente de paládio.

Em modalidades detalhadas, o componente de armazenamento

de oxigênio está presente em uma quantidade de pelo menos 20 (ou em outras modalidades, 30, ou até mesmo 40)% em peso.

Certas modalidades prevêm que o componente de armazenamento de oxigênio compreende pelo menos um compósito de céria-zircônia. Em uma modalidade detalhada, uma quantidade de pelo menos 25 (ou em outras modalidades, 30, 35, 40, 45, ou até mesmo 50)% do componente de paládio é associado sobre o compósito de céria-zircônia. Outras modalidades detalhadas provêm que o compósito de céria-zircônia compreende céria em uma quantidade de pelo menos 5 (em outras modalidades 10, 20, 30, ou até mesmo 40)% em peso do compósito de céria-zircônia. Em uma ou mais modalidades, o compósito de céria-zircônia ainda compreende lantânia. A lantânia pode estar presente em uma quantidade na faixa de 1 a 10 (ou em outras modalidades 3-8)% em peso do compósito de céria-zircônia.

Uma ou mais modalidades prevêm que o componente de paládio está presente em uma quantidade de pelo menos 30 (em outras modalidades, 50, ou até mesmo 100) g/0,0283 m³.

Uma modalidade detalhada provê três camadas de material catalítico sobre o veículo, o material catalítico compreendendo: uma camada interna depositada sobre o veículo compreendendo um suporte de alumina de alta área de superfície em uma quantidade na faixa de 10 a 50% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 20 a 40% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante, e opcionalmente paládio em uma quantidade na faixa de 0 a 15% em peso de paládio no material catalítico; uma camada mediana depositada sobre a camada interna compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície

estabilizado com lantânia em uma quantidade na faixa de 40 a 70% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; e uma camada externa depositada sobre a camada mediana compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com zircônia em uma quantidade na faixa de 50 a 80% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante.

Uma outra modalidade detalhada prevê duas camadas de material catalítico sobre o veículo, o material catalítico compreendendo: uma camada interna depositada sobre no veículo compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com lantânia em uma quantidade na faixa de 10 a 40% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 25 a 40% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; e uma camada externa depositada sobre a camada interna compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com zircônia em uma quantidade na faixa de 40 a 70% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante.

Uma outra modalidade detalhada prevê que o material catalítico compreende um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com lantânia em uma quantidade na
5 faixa de 10 a 40% em peso da camada, pelo menos um composto de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 25 a 40% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante. Uma modalidade adicional compreende este material catalítico compreendendo uma camada
10 interna depositada sobre o veículo e uma camada externa depositada sobre a camada interna.

Em um outro aspecto, é previsto um método para tratar um gás compreendendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e óxidos de nitrogênio, o método compreendendo: contatar o gás em uma corrente de
15 escapamento de um motor a gasolina com um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um metal precioso selecionado de um componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que substancialmente todo o
20 componente de armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

Em uma modalidade, o gás está a uma temperatura de 1100
25 (ou em outras modalidades, 1000, 900, 800)°C ou menos. Uma outra modalidade prevê que o material catalítico é substancialmente livre de outros componentes de metal preciosos.

Um aspecto adicional prevê um método de fabricar um composto de catalisador, o método compreendendo: formar um material

catalítico associando uma quantidade de um metal precioso selecionado de um componente de paládio sobre um suporte compreendendo um componente de armazenamento de oxigênio e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante de modo tal que o material catalítico compreende o

5 componente de armazenamento de oxigênio em uma quantidade de pelo menos 10%; depositar o material catalítico sobre um veículo; e secar o material catalítico e o veículo para formar o composto de catalisador; em que substancialmente todo o componente de armazenamento de oxigênio está em

10 contato íntimo com o componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

Em uma modalidade detalhada, o material catalítico compreende três camadas, e o método compreende ainda formar uma polpa de camada interna misturando um suporte de alumina de alta área de superfície,

15 pelo menos um composto de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 20 a 40% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; depositar a polpa de camada interna sobre o veículo; secar a polpa de camada interna para formar uma camada interna; formar uma polpa

20 de camada mediana impregnando uma porção do componente de paládio sobre um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com lantânia para formar um suporte de alumina estabilizado com lantânia impregnado, misturar com o suporte de alumina estabilizado com lantânia impregnado pelo menos um composto de céria-zircônia em uma quantidade

25 para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante em uma solução de acetato; depositar a polpa de camada mediana sobre a camada interna; secar a polpa de camada mediana para formar uma camada mediana; e formar uma polpa de camada externa

impregnando uma porção do componente de paládio sobre um suporte de alumina de alta área de superfície para formar um suporte de alumina estabilizado com zircônia impregnado; misturar com o suporte de alumina estabilizado com zircônia impregnado pelo menos um composto de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante em uma solução de acetato; depositar a polpa de camada externa sobre a camada mediana; e secar a polpa de camada externa para formar uma camada externa.

10 Uma outra modalidade detalhada prevê que o material catalítico compreende duas camadas, e o método compreende ainda formar uma polpa de camada interna impregnando uma porção do componente de paládio sobre um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com lantânia para formar um suporte de alumina estabilizado com lantânia

15 impregnado, misturar com os suporte de alumina estabilizado com lantânia impregnado pelo menos um composto de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 25 a 40% em peso e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante em uma solução de acetato; e depositar a polpa

20 de camada interna sobre o veículo; secar a polpa de camada interna para formar uma camada interna; formar uma polpa de camada externa impregnando uma porção do componente de paládio sobre um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com zircônia para formar um suporte de alumina estabilizado com zircônia impregnado, misturar com o

25 suporte de alumina estabilizado com zircônia impregnado, pelo menos um composto de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 20 a 30% em peso e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; depositar a polpa de camada externa sobre a camada interna; e seca a polpa de

camada externa para formar uma camada externa.

Em uma outra modalidade, o método compreende ainda formar uma polpa impregnando uma porção do componente de paládio sobre um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com lantânia para formar um suporte de alumina estabilizado com lantânia impregnado suporte, associando uma porção do componente de paládio sobre um composto de céria-zircônia para formar um componente de armazenamento de oxigênio associado, e misturar com o e o componente de armazenamento de oxigênio associado, o resto do componente de paládio junto com um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; depositar uma porção da polpa sobre o veículo para formar uma polpa de primeira camada; e secar a polpa de primeira camada para formar uma primeira camada.

Em uma modalidade detalhada, o método compreende ainda depositar uma segunda porção da polpa sobre a primeira camada para formar uma polpa de segunda de camada e secar a polpa de segunda camada para formar uma segunda camada.

Um outro aspecto prevê sistemas de escapamento efetivos para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio. Sob certas condições, como velocidade alta através do sistema, sistemas que contêm catalisadores só de Pd podem realizar excursões em emissões de NO_x. Referência a alta velocidade significa escoar o sistema em condições de estrada de aproximadamente 104,59 km por hora ou mais. Em uma ou mais modalidades, os sistemas compreendem uma combinação de um primeiro composto e um segundo composto, em que o primeiro composto compreende um metal precioso selecionado de um componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que substancialmente todo o componente de

armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o componente de paládio; e o segundo compósito compreende um material catalítico tendo um componente de ródio estando presente em uma baixa quantidade. Uma baixa quantidade de ródio refere-se menos de 4 g/0,0283 m³, e em uma modalidade detalhada, refere-se a menos de 2 g/0,0283 m³. Em uma ou mais modalidades, o primeiro compósito é localizado a montante do segundo compósito. Em uma modalidade detalhada, o componente de ródio está presente em uma quantidade que é não mais que 5% em peso do componente de paládio total no sistema. Em uma modalidade, o segundo compósito ainda compreende outro componente de metal precioso selecionado de paládio, platina, ou ambos. Uma modalidade adicional prevê que o segundo compósito é estratificado, tendo um componente de paládio em uma primeira camada e o componente de ródio na segunda camada.

Referência a um “suporte” em uma camada de catalisador refere-se a um material que recebe metais preciosos, estabilizadores, promotores, aglutinantes, e similares por associação, dispersão, impregnação, ou outros métodos apropriados. Exemplos de suportes incluem, mas não são limitados a, óxidos de metal refratários de alta área de superfície e compósitos que contêm componentes de armazenamento de oxigênio. Uma ou mais modalidades da presente invenção incluem um suporte de óxido de metal refratário de alta área de superfície que compreende um composto ativado selecionado do grupo que consiste em alumina alumina-zircônia, alumina-céria-zircônia, lantânia-alumina, lantânia-zircônia-alumina, bária-alumina, bário lantânia-alumina, bária lantânia-neodímia alumina, e alumina-céria. Exemplos de compósito que contêm componentes de armazenamento de oxigênio incluem, mas não são limitados a, ceria-zircônia, ceria-zircônia-lantânia. Referência a um “compósito de ceria-zircônia” significa um compósito compreendendo ceria e zircônia, sem especificar a quantidade de qualquer componente. Compósitos de ceria-zircônia apropriados incluem,

mas não são limitados a, compósitos tendo, por exemplo, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90% ou até mesmo 95% de teor de céria. Certas modalidades prevêm que o suporte compreende céria a granel tendo um teor de céria nominal de 100% (i.e., > 99% pureza).

Referência a componente de armazenamento de oxigênio (OSC) refere-se a uma entidade tendo estado de valência múltipla e pode reagir ativamente com oxidantes tais como oxigênio ou óxidos nitrosos sob condições oxidantes, ou reagir com redutores tais como monóxido de carbono (CO) ou hidrogênio sob condições de redução. Exemplos de componentes de armazenamento de oxigênio apropriados incluem céria. Praseodímia também pode ser incluída como um OSC. O fornecimento de um OSC à camada pode ser alcançado pelo uso de, por exemplo, óxidos mistos. Por exemplo, céria podem ser fornecida por um óxido misto de cério e zircônio, e/ou um óxido misto de cério, zircônio, e neodímio. Por exemplo, praseodímia pode ser fornecida por um óxido misto de praseodímio e zircônio, e/ou um óxido misto de praseodímio, cério, lantânio, ítrio, zircônio, e neodímio.

Referência a “impregnado” significa que uma solução contendo metal precioso é posta em poros de um suporte. Em modalidades detalhadas, impregnação de metais preciosos é alcançada por umectação incipiente onde um volume de solução contendo metal precioso diluída é aproximadamente igual ao volume de poro dos corpos de suporte. Impregnação por umectação incipiente geralmente conduz a uma distribuição substancialmente uniforme da solução do precursor através de todo o sistema de poro do suporte. Referência a “contato íntimo” inclui ter uma quantidade efetiva de componentes em tal contato (por exemplo, Pd e OSC) sobre o mesmo suporte, em contato direto, e/ou em proximidade substancialmente de tal maneira que o OSC contata componentes de oxigênio antes do componente de Pd.

Detalhes dos componentes de um artigo e sistema de tratamento de gás de acordo com modalidades da invenção são providos abaixo.

O Veículo

5 De acordo com uma ou mais modalidades, o veículo pode ser qualquer um daqueles materiais tipicamente usados para preparar catalisadores de TWC e vai compreender preferivelmente uma estrutura em colméia de metal ou cerâmica. Qualquer veículo apropriado pode ser empregado, tal como um veículo monolítico do tipo tendo uma pluralidade de
10 finas passagens de fluxo de gás paralelas que se estendem através do mesmo a partir de uma face de entrada ou de saída do veículo, de tal modo que passagens são abertas para fluxo de fluido através das mesmas. As passagens que são trajetos essencialmente retos a partir de sua entrada de fluido para a sua saída de fluido são definidas por paredes sobre as quais o material
15 catalítico é revestido como um a "camada de lavagem" de forma que os gases que escoam através das passagens contatam o material catalítico. As passagens de fluxo do veículo monolítico são canais de parede fina que podem ser de qualquer dimensão e forma de seção transversal apropriada e tal como trapezoidal, retangular, quadrada, senoidal, hexagonal, oval, circular,
20 etc. Tais estruturas podem conter de cerca de 60 a cerca de 600 ou mais aberturas de entrada de gás (i.e., "células") por 6,45 cm² de seção transversal.

O veículo cerâmico pode ser feito de qualquer material refratário apropriado, por exemplo, cordierita, cordierita- α alumina, nitreto de silício, zirconita mulita, espodumeno, alumina-sílica magnésia, silicato de
25 zirconita, silimanita, silicatos de magnésio, zirconita, petalita, α -alumina, aluminossilicatos e similares.

Os veículos utilizáveis para os compósitos de catalisador estratificados da presente invenção também pode ser metálicos na natureza e podem ser compostos de um ou mais metais ou ligas metálicas. Os veículos

metálicos podem ser empregados em vários formatos tais como folha corrugada ou forma monolítica. Suportes metálicos preferidos incluem os metais resistentes e ligas metálicas resistentes ao calor tais como titânio e aço inoxidável assim como outras ligas nas quais ferro é um componente substancial ou principal. Tais ligas podem conter um ou mais dentre níquel, cromo, e/ou alumínio, e o total destes metais pode compreender vantajosamente pelo menos 15% em peso da liga, por exemplo, 10-25% em peso de cromo, 3-8% em peso de alumínio e até 20% em peso de níquel. As ligas também podem conter quantidades pequenas ou de traço de um ou mais outros metais tais como manganês, cobre, vanádio, titânio e outros. A superfície ou os veículos de metal podem ser oxidados a altas temperaturas, por exemplo, 100°C e acima, para melhorar a resistência à corrosão da liga pela formação de uma camada de óxido sobre a superfície do veículo. Tal oxidação induzida a alta temperatura pode aumentar a aderência do suporte de óxido de metal refratário e componentes de metal cataliticamente promotores ao veículo.

Preparação de Compósitos de Catalisador

Os compósitos de catalisador da presente invenção podem ser formados em uma única camada ou em camadas múltiplas. Em alguns exemplos, pode ser apropriado preparar uma polpa de material catalítico e usar esta polpa para formar camadas múltiplas sobre o veículo. Os compósitos podem ser prontamente preparados por processos bem conhecidos na arte anterior. Um processo representativo é dado abaixo. Como aqui usado, o termo “camada de lavagem” tem seu significado habitual na arte de um revestimento fino aderente de um material catalítico ou outro aplicado a um material de veículo de substrato, tal como um elemento de veículo tipo colméia que é suficientemente poroso para permitir a passagem através do mesmo da corrente de gás que é tratada.

O compósito de catalisador pode ser prontamente preparado

em camadas sobre um veículo monolítico. Para uma primeira camada de uma camada de lavagem específica, partículas finamente divididas de um óxido de metal refratário de alta área de superfície tal como alumina gama são suspensas em polpa em um veículo apropriado, por exemplo, água. O veículo

5 pode ser então imerso uma ou mais vezes em tal polpa ou a polpa pode ser revestida sobre o veículo de tal modo que será depositado sobre o veículo o carregamento desejado do óxido de metal, por exemplo, cerca de 0,5 a cerca de 2,5 g/6,39 cm³ por imersão. Para incorporar componentes tais como metais preciosos (por exemplo, paládio, ródio, platina, e/ou combinações dos

10 mesmos), estabilizadores e/ou promotores, tais componentes podem ser incorporados na polpa como uma mistura de compostos ou complexos solúveis em água ou dispersáveis em água. Depois disso o veículo revestido é calcinado por aquecimento, por exemplo, a 500-600°C por cerca de 1 a cerca de 3 horas. Tipicamente, quando paládio é desejado, o componente de paládio

15 é utilizado na forma de um composto ou complexo para obter dispersão do componente sobre o suporte de óxido de metal refratário, por exemplo, alumina ativada. Para as finalidades da presente invenção, o termo “componente de paládio” significa qualquer composto, complexo, ou similar que, por calcinação ou uso do mesmo, se decompõe ou se converte de outro

20 modo a uma forma cataliticamente ativa, usualmente o metal ou o óxido de metal. Compostos solúveis em água ou compostos ou complexos dispersáveis em água do componente de metal podem ser usados contanto que o meio líquido usado para impregnar ou depositar o componente de metal sobre as partículas de suporte de óxido de metal refratário não reaja adversamente com

25 o metal ou seu composto ou seu complexo ou outros componentes nos quais podem estar presentes na composição de catalisador e é capaz de ser removido do componente de metal por volatilização ou decomposição por aquecimento e/ou aplicação de um vácuo. Em alguns casos, a conclusão de remoção do líquido pode não ter lugar até que o catalisador seja colocado em

uso e submetido às altas temperaturas encontradas durante operação. Geralmente, tanto do ponto de vista de economia quanto de aspectos ambientais, soluções aquosas de compostos ou complexos solúveis dos metais preciosos são utilizadas. Por exemplo, compostos apropriados são nitrato de
5 paládio ou nitrato de ródio. Durante a etapa de calcinação, ou pelo menos durante a fase inicial de uso do compósito, tais compostos são convertidos em uma forma cataliticamente ativa do metal ou um composto do mesmo.

Um método apropriado de preparar qualquer camada do compósito catalisador estratificado da invenção é preparar uma mistura de
10 uma solução de um composto de metal precioso desejado (por exemplo, composto de paládio) e pelo menos um suporte, tal como um suporte de óxido de metal refratário, de alta área de superfície, finamente dividido e.g., gama alumina que está suficientemente seco para absorver substancialmente toda a solução para formar um sólido umedecido que posteriormente é combinado
15 com água para formar uma polpa revestível. Em uma ou mais modalidades, a polpa é ácida tendo, por exemplo, um pH de cerca de 2 a menos que cerca de 7. O pH da polpa pode ser abaixado pela adição de uma quantidade adequada de um ácido inorgânico ou um orgânico à polpa. Combinações de ambos podem ser usadas quando compatibilidade de ácido e matérias-primas é
20 considerada. Ácidos inorgânicos incluem, mas não são limitados a, ácido nítrico. Ácidos orgânicos incluem, mas não são limitados a, ácido acético, propiônico, oxálico, malônico, succínico, glutâmico, adípico, maleico, fumárico, ftálico, tartárico, cítrico e similares. Depois disso, se desejado, compostos solúveis em água ou dispersáveis em água de componentes de
25 armazenamento de oxigênio, por exemplo, compósito de cério-zircônio, um estabilizador, por exemplo, acetato de bário, e um promotor, por exemplo, nitrato de lantânio, podem ser adicionados à polpa.

Em uma modalidade, a polpa é depois disso cominuída para resultar em substancialmente todos os sólidos terem tamanhos de partícula de

menos de que cerca de 20 microns, ou seja, entre cerca de 0,1-15 microns, em um diâmetro médio. A cominuição pode ser realizada em um moinho de bolas ou outro equipamento semelhante, e o teor de sólidos da polpa pode ser, por exemplo, cerca de 20-60% em peso, mais particularmente cerca de 30-40% em peso.

Camadas adicionais, ou seja, a segunda e terceira camadas podem ser preparadas e depositadas sobre a primeira camada da mesma maneira como descrito acima para deposição da primeira camada sobre o veículo.

A previsão de substratos de catalisador de múltiplas zonas, revestidos pode ser feita por métodos conhecidos na técnica, por exemplo, como descrito na patente de US 7.189.376, aqui incorporada por referência.

Antes de descrever várias modalidades exemplificativas da invenção, deve ser entendido que a invenção não é limitada aos detalhes de construção ou etapas de processo dados na descrição seguinte. A invenção é capaz de outras modalidades e de ser praticado de vários modos. No que segue, projetos preferidos para o catalisador estratificado em camadas são providos. Outros aspectos da invenção tratam de sistemas e métodos que utilizam estes projetos preferidos de catalisador estratificado em camadas. Assim, modalidades adicionais incluem sistemas e métodos que utilizam tais catalisadores e as combinações citadas abaixo.

São previstos compósitos de catalisador compreendendo: um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um componente de paládio e um suporte de compósito de céria-zircônia, a céria estando presente em uma quantidade na faixa de 10 a 70% em peso, em que substancialmente toda a céria está em contato íntimo com pelo menos uma porção do componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

Características opcionais incluem um ou mais das seguintes, só ou em combinações ilimitadas:

a céria está presente em uma quantidade na faixa de 20 a 50%;

uma relação de molar de paládio para cério em contato íntimo

5 está na faixa de 1:3000 a 1:30;

o compósito de céria-zircônia compreende céria em uma quantidade de pelo menos 5% em peso do compósito de céria-zircônia;

o compósito de céria-zircônia ainda compreende lantânia, neodímia, praseodímia, samário, ítria, ou combinações dos mesmos;

10 o compósito de céria-zircônia compreende lantânia em uma quantidade na faixa de 1-10% em peso para o compósito de céria-zircônia;

o componente de paládio é associado sobre o compósito de céria-zircônia em uma quantidade de pelo menos 0.1% em peso do compósito de céria-zircônia;

15 o material catalítico compreende ainda um óxido de metal refratário de alta área de superfície, o óxido de metal refratário de alta área de superfície compreende um composto ativado selecionado do grupo que consiste em alumina, alumina-zircônia, alumina-céria-zircônia, lantânia-alumina, lantânia-zircônia-alumina, bária-alumina, bária lantânia-alumina, 20 bária lantânia-neodímia alumina e alumina-céria; e

o compósito compreendendo ainda um promotor selecionado do grupo que consiste em BaO, SrO, La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , e combinações dos mesmos. Será entendido que as características opcionais precedentes também podem ser apropriadas para os seguintes compósitos, ou 25 só ou em combinações desejáveis.

Também são previstos compósitos de catalisador compreendendo: um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um metal precioso selecionado dentre um componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de

armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que substancialmente todo o componente de armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira
5 substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

Características opcionais adicionais incluem uma ou mais das seguintes só ou em combinações ilimitadas:

o material catalítico é substancialmente livre de outros
10 componentes de metal precioso;

emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio são reduzidas comparado a um compósito comparativo compreendendo o componente de paládio e o componente de armazenamento de oxigênio em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que uma
15 porção do componente de armazenamento de oxigênio não entra em contato íntimo com o componente de paládio;

o compósito compreendendo três camadas de material catalítico sobre o veículo, o material catalítico compreendendo: uma camada interna depositada sobre o veículo compreendendo um suporte de alumina de
20 alta área de superfície em uma quantidade na faixa de 10 a 50% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 20 a 40% em peso, um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante, e opcionalmente paládio em uma quantidade na faixa de 0 a 15%
25 em peso de paládio no material catalítico; uma camada mediana depositada sobre a camada interna compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com lantânia em uma quantidade dentro da faixa de 40 a 70% em peso da camada, pelo menos

um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; e uma camada externa depositada sobre a camada mediana compreendendo um
5 componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com zircônia em uma quantidade na faixa de 50 a 80% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de
10 oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante;

o compósito compreendendo duas camadas de material catalítico sobre o veículo, o material catalítico compreendendo: uma camada interna depositada sobre o veículo compreendendo um componente de paládio
15 em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com lantânia em uma quantidade na faixa de 10 a 40% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 25
20 a 40% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; e uma camada externa depositada sobre a camada interna compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com zircônia em uma quantidade na faixa de 40 a 70%
25 em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante;

o material catalítico compreendendo um componente de

paládio em uma quantidade na faixa de 0,5 a 2,5% em peso da camada, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado com lantânia em uma quantidade na faixa de 10 a 40% em peso da camada, pelo menos um composto de céria- zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de
5 componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 25 a 40% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; e

o material catalítico compreendendo uma camada interna depositada sobre o veículo e uma camada externa depositada sobre a camada interna. Será entendido que as características opcionais precedentes também
10 podem ser apropriadas para os seguintes compostos ou sós ou em combinações desejáveis.

Além disso, são providos sistemas de escapamento, os sistemas sendo efetivos para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio, o
15 sistema compreendendo uma combinação de um primeiro composto e um segundo composto, em que o primeiro composto compreende um metal precioso selecionado dentre um componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que
20 substancialmente todo o componente de armazenamento de oxigênio está em contato íntimo com o componente de paládio; e o segundo composto compreende um material catalítico tendo um componente de ródio presente em uma baixa quantidade.

Mais características opcionais incluem uma ou mais das
25 seguintes, sós ou em combinação ilimitada:

o primeiro composto é localizado a montante do segundo composto;

o componente de ródio está presente em uma quantidade de não mais que 2 g/0,0283 m³;

o segundo compósito ainda compreende um componente de metal precioso selecionado de paládio, platina, ou ambos.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos não limitativos deverão servir para
5 ilustrar as várias modalidades da presente invenção. Em cada um dos exemplos, o veículo era cordierita.

EXEMPLO 1

Foi preparado compósito tendo um material catalítico usando
três camadas: uma camada interna, uma camada mediana, e uma camada
10 externa. Neste exemplo, a composição é geralmente chamada UC/Pd/Pd
(onde UC refere-se a “sub-revestimento”). O compósito de catalisador
estratificado em camadas continha paládio com um carregamento total de
metal precioso de 106 g/0,0283 m³ e com uma relação de Pt/Pd/Rh de
0/106/0. O substrato tinha um volume de 0,84 litro e uma densidade celular de
15 600 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de cerca de 100 µm. O
material catalítico como um todo tinha um teor de OSC de 12% em peso. As
camadas foram preparadas como se segue:

Camada Interna

Os componentes presentes na camada interna eram alumina
20 gama de alta área de superfície, um compósito de céria-zircônia com 45% de
céria em peso, óxido de zircônio, e um aglutinante, a concentrações de
aproximadamente 23,3%, 70,0%, 4,7%, e 2,3%, respectivamente, com base
no peso calcinado do catalisador. O carregamento total da camada interna era
1.08 g/ 16,39 cm³. O óxido de zircônio era introduzido como uma solução
25 coloidal de acetato. O teor de OSC (componente de armazenamento de
oxigênio) na camada era de aproximadamente 33%.

Uma polpa aquosa era formada combinando todos os
componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90%
menores que 10 microns. A polpa foi revestida sobre um veículo de cordierita

usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais a camada interna foram secados e então calcinados a uma temperatura de 500°C por cerca de 1 hora.

5 Camada mediana

Os componentes presentes na camada mediana eram uma primeira alumina gama de alta área de superfície que é estabilizada com lantânia, uma segunda alumina gama de alta área de superfície, um composto de céria-zircônia com 45% de céria em peso, paládio, e óxido de bário, a 10 concentrações de aproximadamente de 54,6%, 27,3%, 13,7%, 1,7%, e 2,7%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O óxido de bário era introduzido como uma solução coloidal de acetato. O carregamento total da camada mediana era 1,83 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era de aproximadamente 6%.

15 Paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnado por misturador planetário (misturador P) sobre as aluminas estabilizadas para formar um pó úmido enquanto obtendo umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menores que 10 20 microns. A polpa foi revestida sobre o veículo de cordierita sobre a camada interna usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais as camadas internas e medianas foram secados, e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

25 Camada externa

A camada externa tinha a mesma composição, preparação de polpa, e carregamento que como a camada mediana deste exemplo.

EXEMPLO 2

Foi preparado um composto tendo um material catalítico

usando três camadas: uma camada interna, uma camada mediana, e uma camada externa. Neste exemplo, a composição é geralmente chamada UC/Pd/Pd (onde UC refere-se a “sub-revestimento”). O compósito de catalisador estratificado em camadas continha paládio com um carregamento

5 total de metal precioso de 106 g/0,0283 m³ e com uma relação de Pt/Pd/Rh de 0/106/0. O substrato tinha um volume de 840 cm³ (0,84 litro), uma densidade de célula de 600 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de cerca de 100 µm. O material catalítico como um todo tinha um teor de OSC de 22% em peso. As camadas foram preparadas como segue:

10 Camada Interna

A camada interna tinha a mesma composição, preparação de polpa, e carregamento que a camada interna do Exemplo 1.

Camada mediana

Os componentes presentes na camada mediana eram alumina

15 gama de alta área de superfície estabilizada com lantânia, um compósito de céria-zircônia com 45% de céria em peso, paládio, e óxido de bário, a concentrações de aproximadamente 54,6%, 41,0%, 1,7%, e 2,7%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O óxido de bário era introduzido como uma solução coloidal de acetato. O carregamento total

20 da camada mediana era 1,83 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era de aproximadamente 19%.

Paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnado por misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade

25 incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. A polpa foi revestida sobre o veículo de cordierita sobre a camada interna usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o

veículo mais as camadas internas e medianas foram secados, e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

Camada externa

5 A camada externa tinha a mesma composição, preparação de polpa, e carregamento que a camada mediana deste exemplo.

EXEMPLO 3

Um compósito tendo um material catalítico foi preparado usando três camadas: uma camada interna, uma camada mediana, e uma camada externa. Neste exemplo, a composição é geralmente chamada
 10 UC/Pd/Pd (onde UC refere-se a “sub-revestimento”). O compósito de catalisador estratificado em camadas continha paládio com um carregamento total de metal precioso de 106 g/0,0283 m³ e com uma relação de Pt/Pd/Rh de 0/106/0. O substrato tinha um volume de 840 cm³ (0,84 litro), uma densidade de célula de 600 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de cerca de
 15 100 µm. O material catalítico como um todo tinha um teor de OSC de 32% em peso. As camadas foram preparadas como segue:

Camada Interna

A camada interna tinha a mesma composição, preparação de polpa, e carregamento que a camada interna do Exemplo 1.

20 Camada mediana

Os componentes presentes na camada mediana eram alumina gama de alta área de superfície estabilizada com lantânia, um compósito de céria-zircônia com 45% de céria em peso, paládio, e óxido de bário, a concentrações de aproximadamente 27,3%, 68,3%, 1,7%, e 2,7%,
 25 respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O óxido de bário era introduzido como uma solução coloidal de acetato. O carregamento total da camada mediana era 1,83 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era de aproximadamente 32%.

Paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi

impregnado por misturador planetário (misturador P) sobre as aluminas estabilizadas para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. A polpa foi revestida sobre o veículo de cordierita sobre a camada interna usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais as camadas internas e medianas foram secados, e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

10 Camada externa

A camada externa tinha a mesma composição, preparação de polpa, e carregamento que a camada mediana deste exemplo.

EXEMPLO 4

TESTES

15 Os compósitos de catalisador preparados nos Exemplos 1, 2, e 3 foram simultaneamente envelhecidos em motor com envelhecimento exotérmico resultando em temperaturas de leito de aproximadamente 1050°C por 80 horas. Depois de envelhecer, os compósitos foram avaliados em um dinamômetro de motor conforme o teste de padrão MVEG-B. Emissões em 20 saco de fase 1, 2, e 3 foram analisadas.

Tabela 1 descreve emissões de HC e NO_x sob condições de escapamento simulado para catalisadores exemplificativos. Exemplos 1 e 2 mostram que capacidade de armazenamento de oxigênio aumentada melhora conversão de NO_x.

Tabela 1

	Capacidade de Armazenamento de Oxigênio mg O ₂	HC g/km	NO _x g/km	CO, g/km
Exemplo 1	146	0,066	0,092	0,625
Exemplo 2	242	0,064	0,070	0,590
Exemplo 3	493	0,061	0,059	0,569

- A 32 m³/hora a 575°C

EXEMPLO 5

Foi preparado um compósito tendo um material catalítico usando três camadas: uma camada interna, uma camada mediana, e uma camada externa. Neste exemplo, a composição é geralmente chamada UC/Pd/Pd (onde UC refere-se a “sub-revestimento”). O compósito de catalisador estratificado em camadas continha paládio com um carregamento total de metal precioso de 106 g/0,0283 m³ e com uma relação de Pt/Pd/Rh de 0/106/0. O substrato tinha um volume de 840 cm³ (0,84 litro), uma densidade de célula de 600 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de cerca de 100 µm. O material catalítico tinha um teor de OSC de 19% como um todo em peso. As camadas foram preparadas como segue:

Camada Interna

A camada interna tinha a mesma composição, preparação de polpa, e carregamento que a camada interna do Exemplo 1.

Camada mediana

Os componentes presentes na camada mediana eram alumina gama de alta área de superfície estabilizada com lantânia, um compósito de céria-zircônia com 45% de céria em peso, um compósito de céria-zircônia com 28% de céria em peso, paládio, e óxido de bário, a concentrações de aproximadamente 53,4%, 26,7%, 13,4%, 1,2%, e 5,3%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O óxido de bário era introduzido como uma solução coloidal de acetato. O carregamento total da camada mediana era

1.83 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era aproximadamente 17%.

O paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnado por misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. A polpa foi revestida sobre o veículo de cordierita sobre a camada interna usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais as camadas internas e medianas foram secados, e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

Camada externa

Os componentes presentes na camada externa eram alumina gama de alta área de superfície estabilizada com zircônio, um primeiro compósito de céria-zircônia com 45% de céria em peso, um segundo compósito de céria-zircônia com 45% de céria em peso, paládio, e óxido de bário, a concentrações de aproximadamente 63,2%, 14,4%, 14,4%, 2,3%, e 5,8%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. Uma porção do óxido de bário foi introduzida como uma solução coloidal de hidróxido; o restante era introduzido como uma solução coloidal de nitrato. O carregamento total da camada externa era 1,74 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era de aproximadamente 13%.

Uma quantidade de 80% do paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnada por misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. Os 20% restantes do paládio na forma de nitrato de paládio foram adicionados em uma polpa aquosa contendo acetato. A polpa

foi revestida sobre o veículo de cordierita sobre a camada mediana usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais as camadas interna, mediana e externa foram secados, e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

EXEMPLO 6

Um compósito tendo um material catalítico foi preparado usando duas camadas: uma camada interna e uma camada externa. O compósito de catalisador estratificado em camadas continha paládio com um carregamento total de metal precioso de 106 g/0,0283 m³ e com uma relação de Pt/Pd/Rh de 0/106/0. O substrato tinha um volume de 840 cm³ (0,84 litro), uma densidade de célula de 600 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de aproximadamente 100 µm. O material catalítico como um todo tinha um teor de OSC de 24% em peso. As camadas foram preparadas como segue:

Camada interna

Os componentes presentes na camada interna eram alumina gama de alta área de superfície estabilizada com lantânia, um primeiro compósito de céria-zircônia com 45% de céria, paládio, e óxido de bário, a concentrações de aproximadamente 21,8%, 72,6%, 0,8%, e 4,8%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O óxido de bário era introduzido como uma solução coloidal de acetato. O carregamento total da camada interna era 2,07 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era de aproximadamente 34% com base na céria. O paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnado por misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. A polpa foi revestida sobre o veículo de cordierita

usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais a camada interna foram secados e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

5 Camada externa

Os componentes presentes na camada externa eram alumina gama de alta área de superfície estabilizada com zircônio, um primeiro composto de céria-zircônia com 45% de céria em peso, um segundo composto de céria-zircônia com 45% de céria em peso, paládio, óxido de estrôncio, e óxido de bário, a concentrações de aproximadamente de 59,5%, 13,5%, 13,5%, 2,4%, 5,4%, e 5,6%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. Uma porção do óxido de bário foi introduzida com uma solução coloidal de nitrato como uma solução coloidal de hidróxido; o restante era introduzido como uma solução coloidal de nitrato. O óxido de estrôncio era introduzido como uma solução coloidal de acetato. O carregamento total da camada externa era 1.85 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era de aproximadamente 12%.

O paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnado por misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. A polpa foi revestida sobre o veículo de cordierita sobre a camada interna usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais as camadas internas e externas foram secados e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

EXEMPLO 7

Um composto tendo um material catalítico foi preparado

usando duas camadas: uma camada interna e uma camada externa. O compósito de catalisador estratificado em camadas continha paládio com um carregamento total de metal precioso de 106 g/0,0283 m³ e com uma relação de Pt/Pd/Rh de 0/106/0. O substrato tinha um volume de 840 cm³ (0,84 litro),
5 uma densidade de célula de 600 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de aproximadamente 100 µm. O material catalítico como um todo tinha um teor de OSC de 34% em peso. As camadas foram preparadas como segue:

Camada interna

10 Os componentes presentes na camada interna eram alumina gama de alta área de superfície estabilizada com lantânia, um compósito de céria-zircônia com 45% de céria, paládio, e óxido de bário, a concentrações de aproximadamente 21,6%, 72,1%, 1,5%, e 4,8%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O óxido de bário era introduzido como uma
15 solução coloidal de acetato. O carregamento total da camada interna era 2,08 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era aproximadamente de 34%.

Uma quantidade de um terço do paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnada por misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido
20 enquanto alcançando umidade incipiente. Uma outra quantidade de um terço do paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnada por misturador P sobre o compósito de céria-zircônia para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um
25 tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. O terço restante do paládio foi adicionado à polpa. A polpa foi revestida sobre o veículo de cordierita usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais a camada interna foram secados e então calcinados a uma temperatura de

550°C por cerca de 1 hora.

Camada externa

A camada externa tinha a mesma composição, preparação de polpa, e carregamento que a camada interna deste exemplo.

5 EXEMPLO 8

EXEMPLO COMPARATIVO

Um compósito tendo um material catalítico foi preparado usando duas camadas: uma camada interna e uma camada externa. Este compósito foi feito conforme os ensinamentos da patente US 5.597.771 para
 10 prover uma primeira camada tendo contato íntimo entre Pd e Ce e uma segunda camada que não têm nenhum contato íntimo entre Pd e Ce. O compósito de catalisador estratificado em camadas continha paládio com um carregamento total de metal precioso de 106 g/0,0283 m³ e com uma relação de Pt/Pd/Rh de 0/106/0. O substrato tinha um volume de 840 cm³ (0,84 litro),
 15 uma densidade de célula de 600 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de cerca de 100 µm. O material catalítico como um todo tinha um teor de OSC de 26% em peso. As camadas foram preparadas como segue:

Camada interna

A camada interna tinha a mesma composição, preparação de
 20 polpa, e carregamento que a camada interna do Exemplo 7.

Camada externa

Os componentes presentes na camada externa eram alumina gama de alta área de superfície estabilizada com lantânia, um compósito de céria-zircônia com 45% de céria em peso, paládio, e óxido de bário, a
 25 concentrações de aproximadamente 56,2%, 36,5%, 1,7%, e 5,6%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. Uma porção do óxido de bário foi introduzida como uma solução coloidal de hidróxido; o restante era introduzido como uma solução coloidal de nitrato. O carregamento total da camada interna era 1,79 g/16,39 cm³. O teor de OSC na

camada era de aproximadamente 17%.

Paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnado por misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. Análise química do sobrenadante da polpa mostrou menos de 10 ppm de paládio em solução. A polpa foi revestida sobre o veículo de cordierita usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais a camada interna foram secados e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

EXEMPLO 9

EXEMPLO COMPARATIVO

Um compósito tendo um material catalítico foi preparado usando duas camadas: uma camada interna e uma camada externa. Este compósito foi feito conforme os ensinamentos da patente US 5.597.771 para prover uma primeira camada tendo contato íntimo entre Pd e Ce e uma segunda camada que não têm nenhum contato íntimo entre Pd e Ce. O compósito de catalisador estratificado em camadas continha paládio com um carregamento total de metal precioso de 106 g/0,0283 m³ e com uma relação de Pt/Pd/Rh de 0/106/0. O substrato tinha um volume de 840 cm³ (0,84 litro), uma densidade de célula de 600 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de cerca de 100 µm. O material catalítico como um todo tinha um teor de OSC de 20% em peso. As camadas foram preparadas como segue:

Camada interna

Os componentes presentes na camada interna eram alumina gama de alta área de superfície estabilizada com lantânia, um compósito de céria-zircônia com 28% de céria em peso, paládio, e óxido de bário, a

concentrações de aproximadamente 21,6%, 72,1%, 1,5%, e 4,8%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O óxido de bário era introduzido como uma solução coloidal de acetato. O carregamento total da camada interna era 2,08 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era de

5 aproximadamente 25%. Uma quantidade de um terço do paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnada por misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Outra quantidade de um terço do paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnada por

10 misturador P sobre o compósito de céria-zircônia para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. O terço restante do paládio foi adicionado à polpa. A polpa foi revestida sobre o veículo de

15 cordierita usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais a camada interna foram secados e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

Camada externa

20 Os componentes presentes na camada externa eram alumina gama de alta área de superfície estabilizada com lantânia, um compósito de céria-zircônia com 28% céria em peso, paládio, e óxido de bário, a concentrações de aproximadamente 56,2%, 36,5%, 1,7%, e 5,6%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. Uma porção do

25 óxido de bário foi introduzida como uma solução coloidal de hidróxido; o restante era introduzido como uma solução coloidal de nitrato. O carregamento total da camada interna era 1,78 g/16,39 cm³. O teor de OSC na camada era de aproximadamente 13%.

Paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi

impregnado por misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto alcançando umidade incipiente. Uma polpa aquosa foi formada combinando todos os componentes acima com água, e triturando a um tamanho de partícula de 90% menor que 10 microns. Análise química do sobrenadante da polpa mostrou menos de 10 ppm de paládio em solução. A polpa foi revestida sobre o veículo de cordierita usando métodos de deposição conhecidos na arte para depositar o catalisador sobre um substrato de cordierita. Depois de revestir, o veículo mais a camada interna foram secados e então calcinados a uma temperatura de 550°C por cerca de 1 hora.

EXEMPLO 10

TESTES

Compósitos de catalisador de tamanho pleno foram preparados nos Exemplos 5, 6, 7, 8 e 9. Amostras de núcleo de 2,54 cm x 3,81 cm foram tomadas a partir dos compósitos de catalisador de tamanho pleno, e foram envelhecidas com um envelhecimento em forno de laboratório a aproximadamente 1050°C por 12 horas em ar a 10% de vapor. Depois de envelhecer, os compósitos foram avaliados usando um sistema de reator de laboratório com vários protocolos de teste, incluindo tempo de retardo OBD, transientes de modelo lambda, e ciclos de acionamento MVEG simulados.

Conversões de HC/CO/NO_x foram medidas enquanto a temperatura era elevada rapidamente a 500°C. As concentrações de hidrocarboneto, CO, e NO_x foram medidas usando um analisador infravermelho de transformada de Fourier (FTIR).

Com respeito ao teste de tempo de retardo OBD de pobre para rico, cada um dos Exemplos 5 e 6 mostrou para um retardo de 5,5 segundos, cada um dos Exemplos 7 e 8 mostrou um retardo de 7 segundos, e o Exemplo de referência 9 mostrou um retardo de 4 segundos.

A tabela 2 mostra emissões residuais a partir de um teste

MVEG simulado, coletando emissões de partida frias do Saco 1 contendo emissões a partir dos primeiros 195 segundos do ciclo.

Tabela 2

	HC Residual %	CO Residual 5	No _x Residual %
Exemplo 5	7,9	8,5	9,4
Exemplo 6	7,2	8,5	8,9
Exemplo 7	8,4	9,7	10,4
Exemplo 8	8,3	10,2	10,0
Exemplo 9	9,9	12,5	10,8

A tabela 3 mostra emissões residuais a partir de um teste

5 MVEG simulado, coletando emissões totais.

Tabela 3

	HC Residual %	CO Residual 5	No _x Residual %
Exemplo 5	1,6	3,9	7,2
Exemplo 6	1,8	5,1	7,0
Exemplo 7	1,7	5,0	6,7
Exemplo 8	1,7	4,4	7,0
Exemplo 9	2,4	6,3	7,9

A tabela 4 mostra emissões residuais a partir de um teste de resposta dinâmica simulado que ciclava repetidamente desde estequiométrico, para pobre, para rico e de volta para estequiométrico.

10 Tabela 4

	HC Residual %	CO Residual 5	No _x Residual %
Exemplo 5	1,0	2,8	9,2
Exemplo 6	1,1	2,6	9,1
Exemplo 7	0,8	1,1	4,3
Exemplo 8	1,0	2,7	7,9
Exemplo 9	1,5	8,8	11,7

Catalisadores envelhecidos provenientes dos Exemplos 7, 8, e

9 foram avaliados usando uma simulação de um motor Modelo Saturno Ano 2004 da GM de acordo com o procedimento de teste US FTP-75. A quantidade total de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e óxidos de nitrogênio foi medida coletando os dois primeiros sacos. Os resultados das avaliações mostrando porcentagens residuais de HC, CO, e NO_x são dados nas Tabelas 5 e 6, para partida a frio 120 segundos e total de sacos 1 e 2, respectivamente.

Tabela 5

Exemplo	HC	CO	NO _x
Partida a frio	% Residual	% Residual	% Residual
7	47,4	41,6	16,8
8	49,7	43,0	46,2
9	54,0	46,2	27,1

Tabela 6

Total Sacos 1& 2	HC	CO	NO _x
Exemplo	% Residual	% Residual	% Residual
7	7,1	6,2	0,7
8	8,9	6,9	1,1
9	9,9	7,9	3,8

O catalisador proveniente do Exemplo 7 mostrou redução melhorada em emissões tanto para partida a frio quanto total comparadas aos Exemplos 8 e 9. Comprando o Exemplo 7 com o Exemplo 9, emissões de NO_x foram reduzidas de cerca de 80% ou um fator de cerca de 5, emissões de CO foram reduzidas de cerca de 22%, e emissões de HC foram reduzidas de cerca de 28%.

EXEMPLO 11

EXEMPLO COMPARATIVO

Um sistema de tratamento de escapamento foi formado a partir

de compósitos de catalisador feitos como se segue, e pode ser chamado do sistema Pd/Rh + Pd/Rh. Um compósito de catalisador a montante continha um catalisador estratificado em duas camadas tendo paládio e OSC na primeira camada e ródio e OSC na segunda camada. O compósito a montante

5 tinha um carregamento total de metal precioso de 40 g/0,0283 m³ e com uma relação Pt/Pd/Rh de 0/36/4. O substrato a montante tinha um volume de 670 cm³ (0,67 litro), uma densidade de célula de 900 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de aproximadamente de 63,5µm. Um compósito de catalisador a jusante continha o mesmo material de catalisador estratificado

10 em duas camadas do compósito a montante, com um carregamento total de metal precioso de 8 g/0,0283 m³ e com uma relação Pt/Pd/Rh de 0/4/4. O substrato a jusante tinha um volume de 670 cm³ (0,67 litro), uma densidade de célula de 400 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de aproximadamente 102 µm. Os compósitos eram envelhecidos por

15 envelhecimento em motor exotérmico por 100 horas com uma temperatura de leito máxima de 1000°C.

EXEMPLO 12

Um sistema de tratamento de escapamento foi formado a partir de compósitos de catalisador feitos de acordo com a fórmula e métodos do

20 Exemplo 5 e pode ser chamado o sistema Pd + Pd. Um compósito de catalisador a montante continha paládio com um carregamento total de metal precioso de 92 g/0,0283 m³ e com uma relação Pt/Pd/Rh de 0/92/0. O substrato a montante tinha um volume de 670 cm³ (0,67 litro), uma densidade de célula de 900 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de aproximadamente 63,5 µm. Um compósito de catalisador a jusante continha

25 paládio com um carregamento total de metal precioso de 60 g/0,0283 m³ e com uma relação Pt/Pd/Rh de 0/60/0. O substrato a jusante tinha um volume de 670 cm³ (0,67 litro), uma densidade de célula de 400 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de aproximadamente 102 µm. Os compósitos eram

envelhecidos por envelhecimento em motor exotérmico por 100 horas com uma temperatura de leito máxima de 1000°C.

EXEMPLO 13

Um sistema de tratamento de escapamento foi formado a partir de compósitos de catalisador feitos como se segue, e pode ser chamado do sistema Pd+ Pd/Rh.. Um compósito de catalisador a montante foi formado de acordo com a fórmula e métodos do Exemplo 5. O compósito a montante continha paládio com um carregamento total de metal precioso de 116 g/0,0283 m³ e com uma relação Pt/Pd/Rh de 0/116/0. O substrato a montante tinha um volume de 670 cm³ (0,670 litro), uma densidade de célula de 900 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de aproximadamente 6.5 µm. Um compósito de catalisador a jusante foi formado a partir de um material de catalisador estratificado em três camadas contendo paládio e ródio, com um carregamento total de metal precioso de 10 g/0,0283 m³ e com uma relação Pt/Pd/Rh de 0/8/2. A primeira camada do catalisador estratificado em três camadas continha uma sub-revestimento de alumina e OSC, um revestimento mediano depositado sobre sub-revestimento de alumina, paládio, e OSC, e um revestimento de topo depositado sobre o revestimento mediano de alumina, ródio, e OSC. O substrato a jusante tinha um volume de 670 cm³ (0,67 litro), uma densidade de célula de 400 células por 6,45 cm², e uma espessura de parede de aproximadamente 102 µm. Os compósitos eram envelhecidos por envelhecimento em motor exotérmico por 100 horas com uma temperatura de leito máxima de 1000°C.

EXEMPLO 14

TESTES

Sistemas de catalisador dos Exemplos 11, 12, e 13 foram preparados para ser neutros em termos de custo substituindo 1 g Rh por 14 g Pd.

Os sistemas foram avaliados usando uma motor de modelo

Ford Fusion Ano 2007 máquina acordo com o procedimento de teste US FTP-75. Nesta avaliação, a velocidade máxima era 91,1 km/h. A velocidade espacial máxima era menor que de 100,000 h⁻¹. A quantidade total de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e óxidos de nitrogênio era medida coletando os sacos 1, 2, e 3. Os resultados das avaliações mostrando g/km de HC, CO, e NO_x estão dados na Tabela 7.

Tabela 7

Exemplo	HC	CO	NO _x
	g/km	g/km	g/km
11	0,045	0,055	0,072
12	0,020	0,032	0,058
13	0,019	0,029	0,043

Como mostrado na Tabela 7, o sistema Pd+Pd do Exemplo 12 mostrou melhoria em relação ao sistema Pd/Rh+Pd/Rh do Exemplo 11 para HC, CO, e NO_x. O sistema Pd+Pd do Exemplo 12 era comparável ao sistema Pd+Pd/Rh do Exemplo 13 para desempenho de HC e CO, com uma leve diminuição em desempenho de NO_x.

Os sistemas de catalisador dos Exemplos 11, 12, e 13 foram avaliados também usando um motor do modelo Ford Fusion Ano 2007 de acordo com o procedimento de teste US-06. Nesta avaliação, a velocidade de máximo era 128,7 km/h. A velocidade espacial máxima era maior que 150000h⁻¹ até 250000 h⁻¹. A quantidade total de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e óxidos de nitrogênio era medida coletando emissões de tubo de cauda. Os resultados das avaliações que mostram g/km de HC, CO, e NO_x são dados na Tabela 8.

Tabela 8

Exemplo	HC	CO	NO _x
	g/km	g/km	g/km
11	0,059	0,028	0,024
12	0,019	0,032	0,089
13	0,016	0,021	0,024

Como mostrado na Tabela 8 que descreve resultados de teste obtidos a uma velocidade espacial mais alta que aquelas da Tabela 7, o sistema Pd+Pd do Exemplo 12 mostrou melhoria em relação ao sistema Pd/Rh+Pd/Rh do Exemplo 11 para HC e CO, mas não para NO_x. O sistema Pd+Pd/Rh do Exemplo 13 mostrou melhoria para HC, CO, e NO_x comparado a tanto o sistema Pd+Pd do Exemplo 12 quanto o sistema Pd/Rh+Pd/Rh do Exemplo 11. Não era esperado que a baixa quantidade de Rh provida a pelo compósito a jusante Pd/Rh em conjunto com o compósito a montante de só Pd do Exemplo 13 fosse suficiente para prover conversão de NO_x comparável a um sistema tendo níveis mais altos tendo de Rh em ambos os compósitos a montante e a jusante do Exemplo 11. Portanto, um compósito a jusante Pd/Rh carregado de baixo Rh pode ser usado em conjunto com um compósito a montante de Pd para prover excelente conversão de NO_x a velocidade espacial alta.

Referência ao longo de toda este relatório descritivo a “a uma modalidade”, “certas modalidades”, “uma ou mais modalidades” ou “uma modalidade” significa que um aspecto, estrutura, material, ou característica particular descritos com relação à modalidade é incluída em pelo menos uma modalidade da invenção. Assim, o aparecimento das frases tais como “em uma ou mais modalidades”, “em certas modalidades”, “na uma modalidade” o “em uma modalidade” em vários lugares ao longo de todo este relatório descritivo não está ser referindo necessariamente à mesma modalidade da invenção. Além disso, os aspectos, estruturas, materiais, ou características

particulares podem ser combinados de qualquer maneira apropriada em uma ou mais modalidades.

- 5 A invenção foi descrita com referência específica às modalidades e modificações na mesma descritas acima. Modificações e alterações adicionais podem ocorrer a outros ao ler e entender o relatório descritivo. Pretende-se inclui todas as tais modificações e alterações desde que elas caiam dentro do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Compósito de catalisador caracterizado pelo fato de que compreende: um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um componente de paládio e um suporte de compósito de 5 céria-zircônia, a céria estando presente em uma quantidade na faixa de 10 a 70% em peso, em que substancialmente toda céria entra em contato íntimo com pelo menos uma porção do componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.
- 10 2. Compósito de acordo a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a céria está presente em uma quantidade na faixa de 20 a 50%.
3. Compósito de acordo a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que uma relação de molar de paládio para cério em contato íntimo está na faixa de 1:3000 a 1:30.
- 15 4. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o compósito de céria-zircônia compreende céria em uma quantidade de pelo menos 5% em peso do compósito de céria-zircônia.
- 20 5. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o compósito de céria-zircônia ainda compreende lantânia, neodímia, praseodímia, samário, ítria, ou combinações deles.
- 25 6. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o componente de paládio é associado sobre o compósito de céria-zircônia em uma quantidade de pelo menos 0,1% em peso do compósito de céria-zircônia.
7. Método para tratar um gás que compreende hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e óxidos de nitrogênio, o método caracterizado pelo fato de que compreende : contatar o gás dentro uma

corrente de escapamento de um motor a gasolina com um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico compreendendo um componente de paládio e um suporte de composto de céria-zircônia, a céria estando presente em uma quantidade na faixa de 10 a 70% em peso, em que substancialmente toda céria entra em contato íntimo com pelo menos uma porção do componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

8. Compósito de catalisador caracterizado pelo fato de que compreende: um material catalítico sobre um veículo, o material catalítico incluindo um metal precioso selecionado de um componente de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que substancialmente todo componente de armazenamento de oxigênio entra em contato íntimo com o componente de paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

9. Compósito de acordo a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o material catalítico é substancialmente livre de outros componentes de metal precioso.

10. Compósito de acordo a reivindicação 8 ou 9 caracterizado pelo fato de que emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, e óxidos de nitrogênio são reduzidas comparado a um compósito comparativo compreendendo o componente de paládio e o componente de armazenamento de oxigênio em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que uma porção do componente de armazenamento de oxigênio não entra em contato íntimo com o componente de paládio.

11. Compósito de acordo com qualquer uma das

reivindicações 8 a 10 caracterizado pelo fato de que compreende três camadas de material catalítico sobre o veículo, o material catalítico compreendendo:

uma camada interna depositada sobre o veículo compreendendo um suporte de alumina de alta área de superfície em uma quantidade na faixa de 10 a 50% em peso da camada, pelo menos um
5 compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 20 a 40% em peso, um ou mais dentre um promotor, estabilizador, ou aglutinante, e opcionalmente paládio em uma quantidade na faixa de 0 a 15% em peso de
10 paládio no material catalítico;

uma camada mediana depositada sobre a camada interna compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado por lantânia em uma quantidade na faixa
15 de 40 a 70% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; e

uma camada externa depositada sobre a camada mediana compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado por zircônia em uma quantidade na faixa
20 de 50 a 80% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso, e um ou mais de um
25 promotor, estabilizador, ou aglutinante.

12. Compósito de acordo a reivindicação 8 a 10 caracterizado pelo fato de que compreende duas camadas de material catalítico sobre o veículo, o material catalítico compreendendo:

uma camada interna depositada sobre o veículo compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado por lantânia em uma quantidade na faixa de 10 a 40% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 25 a 40% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante; e

uma camada externa depositada sobre a camada interna compreendendo um componente de paládio em uma quantidade na faixa de 30 a 70% em peso de paládio no material catalítico, um suporte de alumina de alta área de superfície estabilizado por zircônia em uma quantidade na faixa de 40 a 70% em peso da camada, pelo menos um compósito de céria-zircônia em uma quantidade para fornecer um teor de componente de armazenamento de oxigênio na camada na faixa de 10 a 20% em peso, e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante.

13. Método para fabricar um compósito de catalisador, o método caracterizado pelo fato de que compreende:

formar um material catalítico associando uma quantidade de um metal precioso selecionado de um componente de paládio sobre um suporte compreendendo um componente de armazenamento de oxigênio e um ou mais de um promotor, estabilizador, ou aglutinante de tal modo que o material catalítico compreende o componente de armazenamento de oxigênio em uma quantidade de pelo menos 10%;

depositar o material catalítico sobre um veículo; e
secar o material catalítico e o veículo para formar o compósito catalisador;

em que substancialmente todo o componente de armazenamento de oxigênio entra em contato íntimo com o componente de

paládio e o material catalítico é efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

- 5 14. Sistema de escapamento efetivo para oxidar de maneira substancialmente simultânea monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio, o sistema caracterizado pelo fato de que compreende uma combinação de um primeiro compósito e um segundo compósito, em que o primeiro compósito é localizado a montante do segundo compósito e compreende um metal precioso selecionado de um componente
- 10 de paládio e um componente de armazenamento de oxigênio, o componente de armazenamento de oxigênio estando presente em uma quantidade de pelo menos 10% em peso, em que substancialmente todo o componente de armazenamento de oxigênio entra em contato íntimo com o componente de paládio; e o segundo compósito compreende um material catalítico tendo um
- 15 componente de ródio presente em uma baixa quantidade.

15. Sistema de escapamento de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o componente de ródio está presente em uma quantidade de não mais que 70,6 g/m³.