



**(11) PI 0916334-4 B1**



\* B R P I 0 9 1 6 3 3 4 B 1 \*

**(22) Data do Depósito: 27/07/2009**

**República Federativa do Brasil**

Ministério da Economia

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(45) Data de Concessão: 15/10/2019**

---

**(54) Título:** CATALISADOR PARA ARMAZENAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO, SISTEMA E MÉTODO DE TRATAMENTO PARA UMA CORRENTE DE GÁS DE ESCAPAMENTO DE AUTOMÓVEL, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE ARMAZENAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO

**(51) Int.Cl.:** B01D 53/94; B01J 23/63; B01J 35/04; B01J 37/02; F01N 3/08.

**(30) Prioridade Unionista:** 31/07/2008 EP 08161545.2.

**(73) Titular(es):** BASF SE.

**(72) Inventor(es):** MARCUS HILGENDORFF.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2009059645 de 27/07/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/012677 de 04/02/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 28/01/2011

**(57) Resumo:** CATALISADOR PARA ARMAZENAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO, SISTEMA E MÉTODO DE TRATAMENTO PARA UMA CORRENTE DE GÁS DE ESCAPAMENTO DE AUTOMÓVEL, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE ARMAZENAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO. Catalisadores de armazenamento de óxido de nitrogênio compreendendo um substrato e pelo menos duas camadas de revestimento, onde a segunda camada está substancialmente livre de platina, cério e bário, e métodos de fabricação e uso destes catalisadores para armazenamento de óxido de nitrogênio são divulgados.

“CATALISADOR PARA ARMAZENAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO, SISTEMA E MÉTODO DE TRATAMENTO PARA UMA CORRENTE DE GÁS DE ESCAPAMENTO DE AUTOMÓVEL, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE 5 ARMAZENAMENTO DE ÓXIDO DE NITROGÊNIO”

CAMPO TÉCNICO

As modalidades da invenção se relacionam a materiais de armazenamento de óxido de nitrogênio e métodos para sua fabricação. Mais particularmente, as modalidades da invenção referem-se a materiais de armazenamento de Nox que são resistentes ao envelhecimento térmico e os métodos para fazer tais materiais. Os materiais de armazenamento de óxido de nitrogênio podem ser parte de uma captação catalítica usada para tratar correntes de gás de escapamento, especialmente aquelas emanando de gasolina pobremente queimada ou motores a diesel.

15 HISTÓRICO

A emissão de óxidos de nitrogênio (“NOx”) de motores de queima pobre (descritos abaixo) deve ser reduzida a fim de satisfazer os padrões de regulamentação de emissões. Catalisadores de automóvel de conversão de três vias (WTC) convencionais são adequados para abater NOx, 20 monóxido de carbono (“CO”) e poluentes de hidrocarbonetos (“HC”) no escapamento de motores operados próximo ou em condições estequiométricas de ar/combustível. A proporção precisa de ar para combustível a qual resulta em condições estequiométricas varia com as proporções relativas de carbono e hidrogênio no combustível. Uma razão ar-para-combustível (“A/F”) de 25 14,65:1 (massa de ar para massa de combustível) é a razão estequiométrica correspondendo à combustão de um combustível de hidrocarboneto, tal qual a gasolina, com uma fórmula média CH<sub>1,88</sub>. O símbolo  $\lambda$  é assim usado para representar o resultado da divisão de uma razão A/F particular pela razão A/F estequiométrica para um dado combustível, de modo que:  $\lambda = 1$  é uma mistura

estequiométrica,  $\lambda > 1$  é uma mistura pobre em combustível e  $\lambda < 1$  é uma mistura rica em combustível.

Os motores, especialmente os motores a gasolina como combustível a serem usados para automóveis de passageiros e assim por diante, estão sendo projetados para operar sob condições pobres como uma medida de economia de combustível. A tais motores se refere como “motores de queima pobre”. Isto é, a razão de ar para combustível nas misturas de combustão supridas para tais motores é mantida consideravelmente acima da razão estequiométrica (por exemplo, a uma razão de massa de ar-paracombustível de 18:1) de modo que os gases de escapamento resultantes sejam “pobres”, i.e., os gases de escapamento sejam relativamente de alto conteúdo de oxigênio.

Embora os motores de queima pobre forneçam economia de combustível aumentada, eles têm a desvantagem de que catalisadores TWC convencionais não são efetivos para reduzir as emissões de NOx de tais motores por causa do oxigênio excessivo no escapamento. Tentativas de superar este problema incluíram operação de motores de queima pobre com breves períodos de operação rica em combustível (aos motores que operam dessa forma às vezes se refere como “motores de queima pobre parcial”). O escapamento de tais motores é tratado com um catalisador/sorvente de NOx o qual armazena NOx durante períodos de operação pobre (ricos em oxigênio), e libera o NOx armazenado durante os períodos de operação rica. Durante os períodos de operação rica (ou estequiométrica), o componente catalisador do catalisador/sorvente de NOx promove a redução de NOx a nitrogênio pela reação dos NOx (incluindo o NOx liberado do sorvente de NOx) com HC, CO e/ou hidrogênio presentes no escapamento.

Motores a diesel fornecem uma melhor economia de combustível do que motores a gasolina e normalmente operam 100 % do tempo sob condições pobres, onde a redução de NOx é difícil, devido à

presença de oxigênio em excesso. Neste caso, o catalisador/sorvente de NOx é efetivo para armazenar NOx. Como nesse caso da aplicação da gasolina para queima pobre parcial, após o modo de armazenamento de NOx, uma condição rica transiente deve ser utilizada para liberar/reduzir o NOx armazenado a nitrogênio. No caso do motor a diesel, esta condição redutora transiente necessitará calibração única do motor ou injeção de um combustível diesel no escapamento para criar o próximo ambiente redutor.

Os componentes de armazenamento de NOx (sorventes) incluindo compostos de metal alcalino terroso, por exemplo óxidos, tais como óxidos de Mg, Ca, Sr e Ba, óxidos de metais alcalinos tais como óxidos de Li, Na, K, Rb e Cs, e compostos de metais de terras raras, por exemplo, óxidos tais como os óxidos de Ce, La, Pr e Nd em combinação com catalisadores de metal preciosos tais como platina dispersa em um suporte de alumina foram usados na purificação de gás de escapamento de um motor de combustão interna. Sabe-se que no ar, estes materiais estão em sua maior parte presentes na forma de carbonatos e hidróxidos, e estes compostos são adequados para armazenar NOx. Em altas temperaturas, os carbonatos de metal e hidróxidos de óxidos de metal. Assim, como usado nessa especificação, a intenção é que “óxidos” de armazenamento de NOx incluem os carbonatos e hidróxidos correspondentes. Para armazenamento de NOx, óxido de bário (bária) é usualmente preferível porque ele forma nitratos em operação pobre de motor e libera os nitratos relativamente facilmente sob condições ricas. Contudo, catalisadores que usam bária para armazenamento de NOx exibem um problema na aplicação prática, particularmente quando estão envelhecidos pela exposição a altas temperaturas e condições pobres de operação. Após tal exposição, tais catalisadores mostram um decréscimo marcante na atividade catalítica para redução de NOx, particularmente em condições de operação de baixa temperatura (200 a 350 °C) e alta temperatura (450 °C a 600 °C). Em adição, os absorventes de NOx que incluem bária sofrem da desvantagem de

que, quando expostos a temperaturas acima de 450 °C na presença de CO<sub>2</sub>, carbonato de bário se forma, o qual se torna mais estável que nitrato de bário. Além disso, o bário tende a sinterizar e formar compostos compósitos com materiais de suporte, o que leva à perda de capacidade de armazenamento de NOx.

Materiais de armazenamento de NOx compreendendo bário fixado em partículas de céria foram relatados, e estes materiais de NOx exibiram propriedades de envelhecimento térmico melhoradas comparado aos materiais de catalisador descritos acima. Apesar destas melhorias, há uma necessidade contínua de melhorar a performance de materiais de armazenamento de NOx, particularmente a habilidade destes materiais de operarem sobre uma larga faixa de temperatura e de operar efetivamente após exposição a alta temperatura. É também desejável melhorar a cinética da oxidação de NOx (necessária com antecedência do armazenamento de NOx) e a cinética da redução (necessária em seguida à liberação de NOx). Assim, há uma necessidade de fornecer materiais de armazenamento de NOx melhorados e métodos para sua fabricação.

## SUMÁRIO

Os aspectos da invenção incluem materiais de armazenamento de óxido de nitrogênio, catalisadores na forma de captações catalíticas para abatimento de óxido de nitrogênio, métodos para a fabricação de ambos os materiais de armazenamento de óxido de nitrogênio e captações catalíticas para o abatimento de óxidos de nitrogênio, e métodos de abatimento de óxido de nitrogênio em uma corrente de gás de escapamento.

Uma ou mais modalidades da invenção estão direcionadas a um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio compreendendo um substrato e pelo menos duas camadas, em particular camadas de revestimento reativo. De acordo com uma ou mais modalidades, uma segunda revestimento reativo contendo ródio ou paládio não contém platina, cério ou bário para

prevenir interações prejudiciais do ródio ou paládio com a platina, cério ou bário. Em uma modalidade, a primeira camada de revestimento reativo compreende uma material de armazenamento de óxido de nitrogênio compreendendo partículas de suporte de óxido de metal tendo um composto de metal selecionado dentre um composto de metal alcalino terroso, um composto de metal alcalino e um composto de metal de terras raras suportado nas partículas de suporte de óxido de metal. O composto de metal alcalino terroso, o composto de metal alcalino e o composto de metal de terras raras podem estar presentes na forma de óxidos, hidróxidos ou carbonatos. A 5 segunda camada de revestimento reativo compreende um único metal precioso. A segunda camada de revestimento reativo pode estar substancialmente livre de platina, cério e bário.

10

A segunda camada de revestimento reativo de outras modalidades compreendem ródio ou paládio e está substancialmente livre de platina. Em outras modalidades, a segunda camada de revestimento reativo 15 compreende substancialmente apenas ródio suportado em partículas de óxido de metal refratário. O óxido de metal refratário de algumas modalidades compreende alumina dopada com até 30 % de zircônia.

A primeira camada de revestimento reativo de várias 20 modalidades pode compreender pelo menos um metal do grupo da platina selecionado dentre o grupo consistindo de platina, paládio, ródio, irídio e misturas disso suportado em partículas de óxido refratário. Outras modalidades podem ter bária na primeira camada de revestimento reativo.

O substrato de uma ou mais modalidades compreende um 25 substrato em favo de mel compreendendo uma pluralidade de passagens se estendendo longitudinalmente formadas por paredes se estendendo longitudinalmente delimitando e definindo as ditas passagens, as passagens compreendendo passagens de entrada tendo uma extremidade de entrada aberta e uma extremidade de saída fechada, e passagens de saída tendo uma

extremidade de entrada fechada e uma extremidade de saída aberta.

O catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio de algumas modalidades tem uma segunda camada de revestimento reativo com uma carga total de 0,003 a 0,3 g/cm<sup>3</sup> e é menor que a carga da primeira camada de revestimento reativo. Em outras modalidades, a primeira camada de revestimento reativo pode compreender céria e carbonato de bário em uma razão de 1:3 a 1:10.

Modalidades adicionais da invenção estão direcionadas a sistemas de tratamento para uma corrente de gás de escapamento de automóvel. O sistema de tratamento de algumas dessas modalidades compreende um motor de combustão o qual opera periodicamente entre as condições pobre e rica, um conduto de gás de escapamento em comunicação com o motor, e um catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio como descrito acima, disposto dentro de um conduto de gás de escapamento.

Outras modalidades da invenção estão direcionadas a métodos para fazer um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio. Os métodos incluem a aplicação de um revestimento reativo de fundo a um substrato, o revestimento reativo de fundo compreendendo céria, bária e pelo menos um metal precioso. Um revestimento reativo de topo é aplicado ao revestimento reativo de fundo, o revestimento reativo de topo compreendendo pelo menos um, preferencialmente exatamente um, i.e. um único metal precioso, donde o revestimento reativo de topo está substancialmente livre de cério e bário.

O revestimento reativo de fundo de algumas modalidades é preparado pela mistura de uma primeira solução de um composto de bário com partículas de céria para fornecer uma primeira mistura. Pelo menos um metal precioso é impregnado na alumina. Uma solução de um sal de zircônio é adicionada à alumina impregnada com metal precioso, por esse meio fornecendo uma pasta fluida e moendo a pasta fluida. A primeira mistura é

adicionalada à pasta fluida e moída de novo. O substrato é revestido por revestimento reativo com a pasta fluida. Um revestimento reativo de topo é preparado por fazer uma pasta fluida compreendendo uma alumina impregnada com metal precioso. Moer a pasta fluida e revestir por revestimento reativo o substrato com a pasta fluida moída para criar um revestimento reativo de topo sobre o revestimento reativo de fundo.

Em uma modalidade, a alumina na pasta fluida de revestimento reativo de topo é dopada com até 30 % de óxido de zircônio, preferencialmente de 5 a 30 %, mais preferencialmente de 5 a 25 %, mais preferencialmente de 5 a 20 %, e ainda mais preferencialmente de 5 a 15 %. A 10 carga do revestimento reativo de topo é de até  $0,3 \text{ g/cm}^3$ , preferencialmente de  $0,003 \text{ a } 0,3 \text{ g/cm}^3$ , mais preferencialmente de  $0,003 \text{ a } 0,2 \text{ g/cm}^3$ , mais preferencialmente de  $0,003 \text{ a } 0,18 \text{ g/cm}^3$ , mais preferencialmente de  $0,003 \text{ a } 0,1 \text{ g/cm}^3$ , e ainda mais preferencialmente de  $0,006 \text{ a } 0,06 \text{ g/cm}^3$ , e é menos 15 que a carga do revestimento reativo de fundo. O revestimento reativo de fundo de várias modalidades compreende céria e carbonato de bário em uma razão de 1:3 a 1:10.

Ainda outras modalidades estão direcionadas a um método de tratamento de uma corrente de gás de escapamento de automóvel. Estes 20 métodos compreendem a passagem do gás de escapamento através de um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio tendo pelo menos uma estrutura em bicamada, com pelo menos uma camada de fundo e uma camada de topo, donde a camada de fundo compreende partículas de céria tendo um composto de metal alcalino terroso suportado nas partículas e a camada de 25 topo compreende um único metal precioso e está substancialmente livre de cério e bário.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Fig. 1 é um gráfico comparando a conversão percentual de NOx como uma função da temperatura para vários catalisadores; na Fig. 1,

“E2” representa “Exemplo 2”, “E3” representa “Exemplo 3”, e “CE1” representa “Exemplo Comparativo 1”. “T” denota a temperatura em °C, e “NOxC” representa “Conversão de NOx” (em %).

Fig. 2 é um gráfico comparando o armazenamento de NOx a 5 85 % de eficiência como uma função da temperatura de vários catalisadores; na Fig. 2, “E2” representa “Exemplo 2”, “E3” representa “Exemplo 3”, e “CE1” representa “Exemplo Comparativo 1”. “T” denota a temperatura em °C, e “NOxS” representa “Armazenamento de NOx a 85 % de Eficiência” (em g/l).

Fig. 3 é um gráfico comparando o armazenamento de NOx a 10 85 % de eficiência como uma função da temperatura de vários catalisadores; na Fig. 3, “E2” representa “Exemplo 2” e “CE1” representa “Exemplo Comparativo 1”. “T” denota a temperatura em °C, e “NOxS” representa “Armazenamento de NOx a 85 % de Eficiência” (em g/l).

Fig. 4 é um gráfico comparando a conversão percentual de 15 NOx como uma função da temperatura para vários catalisadores; na Fig. 4, “E5” representa “Exemplo 5”, “E2” representa “Exemplo 2”, e “CE4” representa “Exemplo Comparativo 4”. “T” denota a temperatura do leito em °C, e “NOxC” representa “Conversão de NOx” (em %).

Fig. 5 é um gráfico comparando o armazenamento de NOx a 20 85 % de eficiência como uma função da temperatura de vários catalisadores; na Fig. 5, “E5” representa “Exemplo 5”, “E2” representa “Exemplo 2”, e “CE4” representa “Exemplo Comparativo 4”. “T” denota a temperatura do leito em °C, e “NOxS” representa “Armazenamento de NOx a 85 % de Eficiência” (em g/l).

#### DESCRÍÇÃO DETALHADA

Antes de descrever diversas modalidades exemplares da invenção, deve ser entendido que a invenção não está limitada aos detalhes de construção ou passos do processo estabelecidos na seguinte descrição. A

invenção é capaz de outras modalidades e de ser praticada ou ser conduzida de várias maneiras.

Como usado nesta especificação e nas reivindicações apensas, as formas singulares “um”, “uma” e “o(a)” incluem referentes plurais a menos que o contexto claramente indique de outra forma. Assim, por exemplo, a referência a “um metal precioso” inclui uma combinação de dois ou mais metais preciosos, e assim por diante.

De acordo com uma ou mais modalidades da presente invenção, uma segunda camada de revestimento aplicada sobre um primeiro revestimento contendo materiais de armazenamento de NOx é fornecida. A 10 segunda camada de revestimento contém um único metal precioso, e está livre de platina, cério e bário para prevenir a interação prejudicial dos metais preciosos de ródio ou paládio com cério, bário e platina. Em uma modalidade específica da invenção, um material de armazenamento de NOx compreende 15 um composto de metal selecionado dentre um composto de metal alcalino, um composto de metal alcalino terroso, e um composto de metal de terras raras. O composto de metal pode estar na forma de óxido, hidróxido, ou carbonato. Em uma modalidade, o composto de metal está na forma de carbonato ou numa mistura de carbonatos, por exemplo, BaCO<sub>3</sub> ou misturas de BaCO<sub>3</sub> e 20 MgCO<sub>3</sub> suportada em uma partícula de suporte adequada. Partículas de suporte de óxidos de metal adequadas incluem, mas não estão limitadas a alumina, céria, céria-alumina, zircônia, zircônia-alumina, céria-zircônia-alumina, e misturas disso. Estas partículas de suporte de óxidos de metal podem também estar dopadas com lantâncio ou outros materiais de terras raras 25 adequados. De acordo com uma ou mais modalidades da invenção, a sinterização do Ba e a formação do composto compósito de Ba é reduzida sob as condições de estresse térmico em um gás de escapamento de um motor de queima pobre. O material de armazenamento de NOx de acordo com modalidades da presente invenção demonstra capacidade de armazenamento

de NOx melhorada após envelhecimento térmico quando usado em uma captação catalítica.

De acordo com outras modalidades da invenção, métodos para fabricação de materiais de armazenamento de NOx e captações catalíticas incluindo estes materiais de armazenamento são fornecidos. Outras modalidades da invenção referem-se a catalisadores na forma de uma captação catalítica para abatimento de NOx em uma corrente de gás de escapamento gerada por um motor de combustão interna o qual é operado periodicamente entre as condições pobre e estequiométrica ou rica. De acordo com uma ou mais modalidades, o catalisador na forma de uma captação catalítica tem uma primeira camada compreendendo um material de captação catalítica incluindo um componente catalítico efetivo para promover a redução do NOx sob condições estequiométricas ou ricas suportado em um óxido de metal refratário e um material de armazenamento de NOx efetivo para adsorver o NOx sob condições pobres e dessorver e reduzir o NOx a nitrogênio sob condições estequiométricas ou ricas, compreendendo o material de armazenamento de NOx partículas de céria tendo um composto alcalino terroso, por exemplo, carbonato de bário, suportado nas partículas de suporte de óxido de metal, estando o material da captação catalítica disposto em membro refratário transportador. Uma camada adicional compreendendo um metal precioso pode ser disposta sobre a primeira camada. A segunda camada pode estar substancialmente livre de cério e bário.

Como usado nesta especificação e nas reivindicações apensas, o termo “substancialmente livre de” significa que contém menos de 1 % da substância em questão.

Como usado nesta especificação e reivindicações apensas, o termo “substancialmente apenas” significa que contém mais de 99 % da substância em questão.

As modalidades da invenção referem-se a processos para

abatimento de NOx em uma corrente de gás de escapamento gerada por um motor de combustão interna o qual periodicamente opera alternadamente entre as condições pobre e estequiométrica ou rica, compreendendo situar a acima descrita captação catalítica em uma passagem de escapamento do

5 motor e tratar a corrente de gás de escapamento com uma captação catalítica por meio de que pelo menos alguma parte de NOx na corrente de gás de escapamento seja adsorvida pela captação catalítica durante os períodos de condições pobres e seja dessorvida da captação catalítica e reduzido a nitrogênio durante os períodos de condições estequiométricas ou ricas.

10 As partículas de suporte de óxido de metal da captação catalítica podem ser óxido de metal refratário poroso e ter uma alta área de superfície tal como a alumina, por exemplo, gama-alumina. Outros materiais de suporte adequados incluem a titânia, titânia-alumina, zircônia, zircônia-alumina, baria-alumina, lantana-alumina, lantana-zircônia-alumina, titânia-zircônia, e misturas disso. Desejavelmente, o suporte de óxido de metal terá área de superfície de 5 a 350 m<sup>2</sup>/g, e mais particularmente de 100 a 200 m<sup>2</sup>/g. Um material de suporte adequado para o metal precioso é a alumina, a qual pode ser dopada com um ou mais outros materiais. O suporte de óxido de metal refratário, preferencialmente a alumina, na pasta fluida de revestimento  
15 reativo de topo é preferencialmente dopada com até 30 % de óxido de zircônio, preferencialmente de 5 a 30 %, mais preferencialmente de 5 a 25 %, mais preferencialmente de 5 a 20 %, e ainda mais preferencialmente de 5 a 15 %. Em particular, a alumina tendo uma área superficial BET de 175 a 225 m<sup>2</sup>/g tal como cerca de 200 m<sup>2</sup>/g e dopada com até 30 % de ZrO<sub>2</sub> e, ainda  
20 mais preferencialmente, até 4 % de LaO forneceu bons resultados.  
25

Em uma ou mais modalidades detalhadas da presente invenção o componente catalítico compreende um componente metal precioso, i.e., um componente de metal do grupo da platina. Componentes metal precioso adequados incluem a platina, paládio, ródio e misturas disso. O componente

catalítico estará tipicamente presente em uma quantidade de até 0,007 g/cm<sup>3</sup>, preferencialmente de 0,0018 a 0,007 g/cm<sup>3</sup>, mais preferencialmente de 0,0019 a 0,005 g/cm<sup>3</sup>, e mais especificamente, de 0,002 a 0,004 g/cm<sup>3</sup>.

O material de armazenamento de NOx empregado na captação catalítica de acordo com as modalidades da presente invenção compreendem um material de armazenamento de NOx compreendendo um composto de metal selecionado dentre um composto de metal alcalino terroso, um composto de metal alcalino e um composto de metal de terras raras na forma de óxido ou carbonato, por exemplo, BaCO<sub>3</sub>, suportado em partículas de CeO<sub>2</sub>.

Em uma ou mais modalidades, o material de armazenamento de NOx é disposto sobre um membro transportador refratário. Exemplos de tais substratos incluem, por exemplo, aço inoxidável, titânio, zirconato de alumínio, titanato de alumínio, fosfato de alumínio, cordierite, mulita e coríndon. O membro transportador pode ser empregado como uma estrutura monolítica de favo de mel, fibras fiadas, folhas onduladas, materiais em camadas, etc.

Em uma aplicação em veículo a gasolina, um dispositivo catalítico empregando um catalisador de conversão em três vias (“TWC”) pode ser usado em conjunto com a captação catalítica da invenção. Tal dispositivo será situado em uma passagem de escapamento do motor de combustão interna e será disposto a montante e/ou a jusante da captação catalítica. O catalisador TWC incluiria tipicamente componentes catalíticos de platina, paládio e ródio dispersos em um suporte refratário de alta área superficial e pode também conter um ou mais componentes catalíticos base de óxido de metal tais como óxidos de ferro, manganês ou níquel. Tais catalisadores podem ser estabilizados contra degradação térmica por expedientes tais como impregnando um suporte de alumina ativada com um ou mais óxidos de metais de terras raras, por exemplo, céria. Tais

catalisadores estabilizados podem agüentar temperaturas operacionais muito altas. Por exemplo, se uma técnica de corte de combustível for utilizada, temperaturas tão altas quanto 1050 °C podem ser sustentadas no dispositivo catalítico.

5 Se o dispositivo catalítico for empregado e for situado a montante da captação catalítica da invenção, o dispositivo catalítico seria montado perto do distribuidor de escapamento do motor. Em tal arranjo, o catalisador TWC esquentaria rapidamente e forneceria eficiente controle de emissão na partida a frio. Uma vez que o motor está quente, o catalisador 10 TWC removerá HC, CO e NOx da corrente de gás de escapamento durante a operação estequiométrica ou rica e HC e CO durante a operação pobre. Em uma modalidade, o catalisador na forma de uma captação catalítica seria posicionado a jusante do dispositivo catalítico onde a temperatura do gás de escapamento permite máxima eficiência de aprisionamento de NOx. Durante 15 períodos de operação pobre do motor, quando o NOx passa através o catalisador TWC, o NOx é armazenado na captação catalítica. A captação catalítica é periodicamente dessorvida e o NOx é reduzido a nitrogênio sob períodos de operação estequiométrica ou rica do motor. Se desejado, um dispositivo catalítico contendo um catalisador TWC pode ser empregado a 20 jusante da captação catalítica da invenção. Tal dispositivo catalítico servirá para remover outras quantidades de HC e CO de uma corrente de gás de escapamento e, em particular, fornecerá eficiente redução do NOx a nitrogênio sob períodos de operação estequiométrica ou rica do motor.

Em uma aplicação em veículo a diesel, a captação catalítica de 25 NOx de acordo com modalidades da invenção pode ser usada em conjunto com um catalisador de oxidação de diesel (DOC), e um filtro de fuligem catalisado (CSF); onde o DOC e o CSF são colocados tanto antes quanto depois do dispositivo catalítico desta invenção. Em outra modalidade da invenção, é possível colocar o catalisador captação de NOx diretamente sobre

o meio filtrante.

Os diversos componentes do material da captação catalítica podem ser aplicados ao membro transportador refratário, i.e., o substrato, como uma mistura de dois ou mais componentes ou como componentes individuais em passos seqüenciais de uma maneira a qual será prontamente aparente aos peritos na fabricação de catalisadores. Um método típico de fabricação de captação catalítica da presente invenção é fornecer o material da captação catalítica como um revestimento ou revestimento reativo nas paredes das passagens de fluxo de gás de um membro transportador adequado. Isso pode ser realizado, pela impregnação de um material de suporte de óxido de metal refratário de particulado fino, por exemplo, gama alumina, com um ou mais componentes de metal catalíticos tais como um metal precioso, i.e., grupo da platina, composto ou outros metais nobres ou metais base, secando e calcinando as partículas do suporte impregnadas e formando uma pasta fluida aquosa destas partículas. As partículas secas do sorvente de NO<sub>x</sub> em massa podem ser incluídas na pasta fluida. Alternativamente, o material de armazenamento ou sorvente de NO<sub>x</sub> pode ser disperso no suporte, preferencialmente em uma operação de impregnação, como descrita abaixo. A alumina ativada pode ser termicamente estabilizada antes que os componentes catalíticos sejam dispersos nela, como bem se sabe na arte, pela sua impregnação com, por exemplo, uma solução de um sal solúvel de bário, lantânio, zircônio, metal de terras raras ou outro precursor estabilizador adequado, e posteriormente secando (por exemplo, a 110 °C por uma hora) e calcinando (por exemplo, a 550 °C por uma hora) a alumina ativada impregnada para formar um óxido de metal estabilizador disperso sobre a alumina. Catalisadores de metais base podem opcionalmente também ter sido impregnados na alumina ativada, por exemplo, pela impregnação de uma solução de um nitrato de metal base nas partículas de alumina e calcinando para fornecer um óxido de metal base disperso nas partículas de alumina.

O transportador pode então ser imerso na pasta fluida da alumina ativada impregnada e o excesso de pasta fluida removido para fornecer um fino revestimento da pasta fluida nas paredes de passagem de fluxo de gás do transportador. O transportador revestido é então seco e calcinado para fornecer um revestimento aderente do componente catalítico e, opcionalmente, do material da captação catalítica, às paredes das passagens disso. O transportador pode então ser imerso em uma pasta fluida das finas partículas do componente do material de armazenamento de NOx como um segundo revestimento ou sobrecamada depositado sobre a camada do componente catalítico. Um componente de magnésio, por exemplo, uma solução de um sal de magnésio tal como nitrato, acetato, sulfato, hidróxido, etc. de magnésio, pode ser combinada com a pasta fluida do componente de material de armazenamento de NOx ou ela pode ser aplicada como um terceiro revestimento ou sobrecamada depositada sobre a segunda camada de material de armazenamento de NOx. O transportador é então seco e calcinado para fornecer um membro captação catalítica acabado de acordo com uma modalidade da presente invenção.

Alternativamente, as partículas de suporte de alumina ou outro óxido de metal impregnadas com o componente catalítico podem ser misturadas com a massa ou partículas suportadas do material de armazenamento de NOx em uma pasta fluida aquosa, e essa pasta fluida misturada de partículas do componente catalítico e partículas do material de armazenamento de NOx pode ser aplicada como um revestimento às paredes das passagens de fluxo de gás do transportador. Preferencialmente, contudo, para melhor dispersão do material de armazenamento de NOx, o revestimento reativo do material do componente catalítico, após ser seco e calcinado, é imerso (pós-mergulhado) em uma solução de um componente (composto (ou complexo) precursor do material de armazenamento de NOx) e um composto (ou complexo) precursor de magnésio para impregnar o revestimento reativo

com o precursor do material de armazenamento de NOx. O revestimento reativo impregnado é então seco e calcinado para fornecer o material de armazenamento de NOx disperso através do revestimento reativo.

Em uso, a corrente de gás de escapamento a qual é contactada com a captação catalítica da presente invenção é alternadamente ajustada entre as condições pobre e estequiométrica/rica de operação de modo a proporcionar períodos de operação pobre e períodos de operação estequiométrica/rica alternados. Será entendido que uma corrente de gás de escapamento sendo tratada pode ser seletivamente prestada a pobre ou estequiométrica/rica tanto pelo ajuste da razão ar-para-combustível alimentada ao motor gerando o escapamento quanto periodicamente injetando um redutor na corrente gasosa a montante da captação catalítica. Por exemplo, a composição da presente invenção é bem adequada para tratar o escapamento de motores, incluindo motores a diesel, os quais continuamente funcionam pobremente. Em tal caso, a fim de estabelecer-se um período de operação estequiométrica/rica, um redutor adequado, tal como combustível, pode ser periodicamente borrifado no escapamento imediatamente a montante da captação catalítica da presente invenção para proporcionar pelo menos condições estequiométricas/ricas locais (na captação catalítica) em intervalos selecionados. Motores de queima pobre parciais, tais como motores a gasolina de queima pobre parcial, são projetados com controles os quais causam uma operação pobre a eles com breves, intermitentes condições ricas ou estequiométricas.

Conformemente, uma ou mais modalidades da invenção estão direcionadas a um catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio compreendendo um substrato e pelo menos duas camadas de revestimento reativo. A primeira camada de revestimento reativo compreende um material de armazenamento de óxido de nitrogênio. O material de armazenamento de óxido de nitrogênio compreende um composto de metal na forma de óxido ou

carbonato, o metal selecionado dentre um metal alcalino terroso, um metal alcalino, e um metal de terras raras suportado em partículas de suporte. A segunda camada de revestimento reativo é aplicada por cima da primeira camada de revestimento reativo e compreende um único metal precioso. A 5 segunda camada de revestimento reativo pode estar substancialmente livre de cério e bário.

A segunda camada de revestimento reativo de outras modalidades compreende ródio ou paládio e está substancialmente livre de platina. Em outras modalidades, a segunda camada de revestimento reativo 10 compreende substancialmente apenas ródio suportado em partículas de óxido de metal refratário. Pela separação do ródio da platina, paládio, bário e cério, previne-se que o ródio forme compósitos com o bário e ligas com outros metais preciosos. Se o metal precioso na segunda camada formar uma liga com a platina, a atividade de oxidação do NO da platina será reduzida, e as 15 propriedades de redução de NOx do catalisador será diminuída. O óxido de metal refratário de algumas modalidades compreende alumina dopada com até 30 % de zircônia.

A primeira camada de revestimento reativo de várias modalidades pode compreender pelo menos um metal do grupo da platina 20 selecionado do grupo consistindo de platina, paládio, ródio, irídio e misturas disso suportadas em partículas de óxido refratário. Outras modalidades podem ter bária na primeira camada de revestimento reativo.

O catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio de algumas modalidades tem uma segunda camada de revestimento reativo com 25 uma carga total de 0,003 a 0,3 g/cm<sup>3</sup> e é menor que a carga da primeira revestimento reativo. Em outras modalidades, a primeira camada de revestimento reativo pode compreender céria e carbonato de bário em uma razão de 1:3 a 1:10.

Modalidades adicionais da invenção estão direcionadas a

sistemas de tratamento para uma corrente de gás de escapamento de automóvel. O sistema de tratamento de algumas dessas modalidades compreende um motor de combustão o qual opera periodicamente entre as condições pobre e rica, um conduto de gás de escapamento em comunicação com o motor, e um catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio como descrito aqui, disposto dentro de um conduto de gás de escapamento.

Outras modalidades da invenção estão direcionadas a métodos para fazer um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio. Os métodos incluem a aplicação de um revestimento reativo de fundo a um substrato, o revestimento reativo de fundo compreendendo céria, bária e pelo menos um metal precioso, partículas de suporte de óxido de metal e um composto de metal alcalino terroso, um composto de metal alcalino e um composto de metal de terras raras. Um revestimento reativo de topo é aplicado ao revestimento reativo de fundo, o revestimento reativo de topo compreendendo um único metal precioso, donde o revestimento reativo de topo está substancialmente livre de platina, cério e bário.

O revestimento reativo de fundo de algumas modalidades é preparado pela mistura de uma primeira solução de um composto de bário com partículas de céria para fornecer uma primeira mistura. Pelo menos um metal precioso é impregnado na alumina. Uma solução de um sal de zircônio é adicionada à alumina impregnada com metal precioso, por esse meio fornecendo uma pasta fluida e moendo a pasta fluida. A primeira mistura é adicionada à pasta fluida e moída de novo. O substrato é revestido por revestimento reativo com a pasta fluida. Um revestimento reativo de topo é preparado por fazer uma pasta fluida compreendendo uma alumina impregnada com metal precioso. Moer a pasta fluida e revestir por revestimento reativo o substrato com a pasta fluida moída para criar um revestimento reativo de topo sobre o revestimento reativo de fundo.

Em uma modalidade, a alumina na pasta fluida de

revestimento reativo de topo é dopada com até 30 % de óxido de zircônio. A carga do revestimento reativo de topo é de até 0,3 g/cm<sup>3</sup>, e é menos que a carga do revestimento reativo de fundo. O revestimento reativo de fundo de várias modalidades compreende céria e carbonato de bário em uma razão de 5 1:3 a 1:10.

Ainda outras modalidades estão direcionadas a um método de tratamento de uma corrente de gás de escapamento de automóvel. Estes métodos compreendem a passagem do gás de escapamento através de um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio tendo pelo menos uma estrutura em bicamada, com pelo menos uma camada de fundo e uma camada de topo, donde a camada de fundo compreende partículas de céria tendo um composto de metal alcalino terroso suportado nas partículas e a camada de topo compreende um único metal precioso e está substancialmente livre de cério e bário.

As composições de catalisador são dispostas em um substrato. O substrato pode ser quaisquer daqueles materiais tipicamente usados para preparar catalisadores, e compreenderão usualmente uma estrutura em favo de mel cerâmica ou de metal. Qualquer substrato adequado pode ser empregado, tal como um substrato monolítico do tipo que tem passagens de fluxo de gás finas, paralelas se estendendo através de uma face de entrada ou saída do substrato, tal que passagens estejam abertas para fluxo de fluido através delas (se refere como fluxo de favo de mel através de substratos). As passagens, as quais são essencialmente passagens retas de sua entrada de fluido a sua saída de fluido, são definidas por paredes nas quais o material catalítico está disposto como um revestimento reativo de forma que gases fluindo através das passagens contactem o material catalítico. As passagens de fluxo do substrato monolítico são canais de parede fina, os quais podem ser de qualquer formato e tamanho transversal tal como trapezoidal, retangular, quadrada, senoidal, hexagonal, oval, circular, etc. Tais estruturas podem

conter de 60 a 400 ou mais aberturas de entrada de gás (i.e., células) por polegada quadrada de seção transversal.

O substrato pode também ser um substrato de filtro de fluxo de parede, onde os canais são alternadamente bloqueados, permitindo que uma corrente gasosa entrando nos canais em uma direção (direção de entrada), flua através das paredes do canal e saia pelos canais da outra direção (direção de saída). As composições de catalisador AMOX e/ou SCR podem ser revestidas no fluxo ou filtro de fluxo de parede. Se um substrato de fluxo de parede for usado, o sistema resultante será capaz de remover matéria particulada juntamente com poluentes gasosos. O substrato de filtro de fluxo de parede pode ser feito de materiais comumente conhecidos na arte, tais como cordierita, titanato de alumínio ou carbeto de silício. Será entendido que a carga da composição catalítica em um substrato de fluxo de parede dependerá das propriedades do substrato tais como porosidade e espessura de parede, e tipicamente será mais baixa que a carga em um substrato de fluxo através.

O substrato cerâmico pode ser feito de qualquer material refratário adequado, por exemplo, cordierita, cordierite-alumina, nitreto de silício, mulita de zircônio, espodumênio, alumina-sílica, magnésia, silicato de zircônio, silimanita, um silicato de magnésio, zircônio, petalita, alfa-alumina, um aluminossilicato e assim por diante.

Os susbstratos úteis para os catalisadores de modalidades da presente invenção podem também ser de metal em natureza e ser compostos de um ou mais metais ou ligas de metal. Os substratos de metal podem ser empregados em vários formatos tais como folhas onduladas ou na forma monolítica. Suportes de metal adequados incluem os metais e ligas de metal resistentes ao calor tais como titânio e aço inoxidável assim como outras ligas nas quais o ferro seja um componente substancial ou majoritário. Tais ligas podem conter um ou mais de níquel, cromo e/ou alumínio, e a quantidade total destes metais pode vantajosamente compreender 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 podem também conter pequenas quantidades ou traços de um ou mais outros metais tais como o manganês, cobre, vanádio, titânio e assim por diante. A superfície ou substratos de metal podem ser oxidados em altas temperaturas, por exemplo, 5 1000 °C e mais alto, para melhorar a resistência à corrosão das ligas pela formação de uma camada de óxido nas superfícies dos substratos. Tal oxidação induzida por alta temperatura pode aumentar a aderência do suporte de óxido de metal refratário e cataliticamente promover componentes de 10 metal ao substrato.

Sem pretender limitar a invenção de qualquer maneira, as modalidades da presente invenção serão mais completamente descritas pelos seguintes exemplos.

#### EXEMPLO COMPARATIVO 1

##### 15      Preparação da Primeira Camada

BaCO<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub> foram intimamente misturados e finamente dispersos em uma razão de massa de 1:3 a 1:10. Óxido de cério tendo uma área superficial BET de 50 a 150 m<sup>2</sup>/g foi misturado com uma solução de acetato de bário tal que o compósito BaCO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> tinha um conteúdo de 20 BaCO<sub>3</sub> de 10 a 30 % em peso. Após misturar, a suspensão de acetato de bário solúvel e CeO<sub>2</sub> foi então seca a uma temperatura de 90 °C a 120 °C para se obter uma mistura sólida de acetato de bário e céria.

Após a secagem, a mistura foi então aquecida a 550 °C a 800 °C por duas horas para formar partículas de céria tendo carbonato de bário suportado nas partículas de céria. O BaCO<sub>3</sub> resultante tinha um tamanho de cristalito de cerca de 20 a cerca de 30 nm e a céria tinha um tamanho de cristalito de cerca de 6,5 a cerca de 10 nm. Os cristalitos de BaCO<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub> formaram partículas com um tamanho de cerca de 6 a cerca de 15 microns. A área superficial BET da mistura particulada é de 30 a 80 m<sup>2</sup>/g.

### Preparação do Componente Catalítico

Para fornecer um catalisador de armazenamento de NOx ou captação catalítica completamente formulado como descrito acima, em adição à fabricação do carbonato de bário suportado em céria, um metal precioso 5 pode ser suportado em um óxido refratário de acordo com a seguinte descrição. Pt e Rh são impregnados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por procedimento de umedecimento incipiente para produzir 1,8 percentual em massa de Pt e 0,1 percentual em massa de Rh. O Pd é impregnado separadamente sobre a alumina a uma carga de Pd de 1,4 percentual em massa.

10 A alumina tinha uma área superficial BET de 200 m<sup>2</sup>/g e continha 10 % de zircônia. Uma mistura de 0,1 g/cm<sup>3</sup> da alumina Pt/Rh com 0,04 g/cm<sup>3</sup> de Pd em alumina foi preparada. Uma solução de acetato de zircônio com um conteúdo de 0,01 g/cm<sup>3</sup> foi adicionada, dando uma pasta fluida com um conteúdo de sólido de 45 %. Esta pasta fluida foi moída com 15 um moinho de bolas até que um tamanho de partícula de 12 micrón (d<sub>90</sub>) fosse obtido. Acetato de magnésio foi adicionado à pasta fluida e agitado para dissolver, produzindo 0,04 g/cm<sup>3</sup> de óxido de magnésio. A esta mistura, 0,2 g/cm<sup>3</sup> de pó seco de BaCO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> são adicionados e a pasta fluida é eventualmente moída a pH 5-6 até que o tamanho de partícula de 11 micróns 20 (d<sub>90</sub>) seja obtido.

### Revestimento de um Substrato

Substratos cerâmicos ou metálicos em favo de mel foram revestidos com a pasta fluida de uma maneira de revestimento de mergulho e então secos em um secador e subseqüentemente calcinados em um forno sob 25 ar a 450 °C a 550 °C. O procedimento de revestimento é então repetido até que a carga de 0,24 a 0,4 g/cm<sup>3</sup> seja alcançada.

### EXEMPLO 2

Amostras foram preparadas de acordo com o Exemplo 1 acima, com a adição de uma segunda camada, como descrito abaixo. Uma

pasta fluida com uma carga metálica de  $0,0002 \text{ g/cm}^3$  de ródio em um suporte de alumina foi preparada e usada para criar uma segunda camada tendo uma carga de revestimento reativo de  $0,003 \text{ g/cm}^3$  de ródio, como descrito abaixo em maiores detalhes.

5    Preparação de uma Segunda Camada

Um metal precioso é impregnado sobre alumina com área superficial BET maior que  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . A alumina pode ser dopada com zircônia até 30 %. Após a impregnação, a pasta fluida de alumina é diluída a 35 % de sólidos com água. O pH é ajustado para 3,5 a 4 usando-se ácido tartárico e/ou monoetanolamina (MEA). A pasta fluida é então moída a cerca de 12 microns com um moinho contínuo. Subseqüentemente, o pH é ajustado a 6,5 usando-se MEA.

10    Para criar uma segunda, ou subseqüente camada, um substrato revestido é revestido novamente com a pasta fluida de uma maneira de revestimento de mergulho e então seca em um secador. O substrato é então calcinado em um forno sob ar a  $450^\circ\text{C}$  a  $550^\circ\text{C}$ . O procedimento de revestimento é repetido até que a carga de  $0,006$  a  $0,06 \text{ g/cm}^3$  seja alcançada.

15    EXEMPLO 3

Amostras foram preparadas de acordo com o Exemplo 1 acima, 20 com a adição de uma segunda camada compreendendo paládio, como previamente descrito. Uma pasta fluida foi preparada para se obter uma carga metálica do substrato revestido de  $0,0004 \text{ g/cm}^3$  de paládio e uma carga de revestimento reativo da segunda camada de  $0,03 \text{ g/cm}^3$  de alumina.

25    EXEMPLO COMPARATIVO 4

Amostras foram preparadas de acordo com o Exemplo 1 acima. A carga de metal total foi de  $0,0001 \text{ g/cm}^3$  de Rh,  $0,003 \text{ g/cm}^3$  de Pt e  $0,0005 \text{ g/cm}^3$  de Pd.

EXEMPLO 5

Amostras foram preparadas de acordo com o Exemplo 1

acima, com a adição de uma segunda camada compreendendo ródio, como previamente descrito. Uma pasta fluida foi preparada para se obter uma carga metálica do substrato revestido de 0,0002 g/cm<sup>3</sup> de ródio e usado para criar uma segunda camada tendo uma carga de revestimento reativo de 0,03 g/cm<sup>3</sup>

5 de alumina.

#### Teste de Capacidade de Armazenamento de NOx

As captações catalíticas foram avaliadas após envelhecimento por 8 horas a 850 °C, como segue. Um motor foi ajustado para uma razão ar/combustível de 11,6 a 2 minutos na temperatura desejada para remover todo o NOx e oxigênio armazenados do catalisador. Este modo representa operação rica do motor. Subseqüentemente, o motor foi ajustado para uma razão ar/combustível de 29,6 sob fluxo de massa constante de NOx. Este modo representa a operação pobre do motor. Durante todo o teste, a concentração de NOx foi medida antes e depois da captação de NOx usando-se um analisador de NOx.

$$U = \frac{NO_x^{\text{saída de massa}}}{NO_x^{\text{entrada de massa}}} * 100 \quad (1)$$

Após a operação rica de 2 minutos seguida de operação pobre por 60 segundos, o motor foi ajustado para uma segunda operação rica para remover o NOx armazenado sem ter emissões de escape de hidrocarbonetos e monóxido de carbono. Este ciclo de 60 s pobre/3 s rica foi repetido 10 vezes para estabelecer condições constantes do catalisador. Para o período de tempo de 10 ciclos de pobre/rica a eficiência de NOx (U) é calculada das concentrações de NOx de entrada e NOx de saída via equação (1): a massa de NOx armazenado em g é calculada via equação (2):

$$NO_x^{\text{massa}} (\text{g}) = \int NO_x^{\text{massa}} * V/V_{\text{ideal}} * M_s * 1/(3.6 * 10^6) dt \quad (2)$$

NOx = concentração de NOx (ppm)

25 V = fluxo volumétrico (m<sup>3</sup>/h)

$V_{ideal}$  = volume molar ideal (l/mol) nas STP

$M_s$  = Massa molar do NO<sub>2</sub> (g/mol)

$dt$  = intervalo de tempo (s)

Após 10 ciclos pobre/rica, o motor é operado por 1 min rico

5 para remover o NOx armazenado completamente. Subseqüentemente, o motor é operado sob condição pobre até que mais nenhum NOx esteja armazenado na captação. Sob essas condições, a capacidade de armazenamento de NOx geral é avaliada. Contudo, para alcançar uma conversão de NOx maior que 80 %, a capacidade de armazenamento de NOx a alta eficiência de NOx é  
10 decisiva.

As figuras 1 e 2 demonstram que os catalisadores para armazenamento de óxido de nitrogênio inventivos (Exemplo 2 e Exemplo 3) tem maior conversão e armazenamento de NOx que o Exemplo Comparativo 1. Estas amostras foram envelhecidas em um forno por 4 horas a 800 °C.

15 A Figura 3 mostra que o catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio inventivo tem um maior armazenamento de NOx a 85 % de eficiência que o Exemplo Comparativo 1.

20 As Figuras 4 e 5 mostram o efeito da espessura do revestimento de topo de ródio/alumina. As amostras foram envelhecidas por 25 horas a uma temperatura de 800 °C. O  $\lambda$  para estas medições foi de 1,02. A espessura do revestimento de topo, 0,03 g/cm<sup>3</sup> vs. 0,06 /cm<sup>3</sup>, não tem um efeito significante na conversão de NOx. Contudo, o catalisador com o revestimento de topo com 0,03 g/cm<sup>3</sup> resultou num melhor armazenamento de NOx a 85 % de eficiência, sobre a faixa de testes.

25 Embora a invenção tenha sido descrita com referência a diversas modalidades exemplares, deveria ser entendido que a invenção não está limitada aos detalhes da construção ou passos do processo estabelecidos nos exemplos. A invenção é capaz de outras modalidades e de ser praticada ou ser conduzida da várias formas.

A presente aplicação se refere também às seguintes modalidades, incluindo as combinações de modalidades como definido pelas referências para trás indicadas nas modalidades:

5        1. (Primeira modalidade) um catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio compreendendo:

            um substrato;

10        uma primeira camada de revestimento reativo no substrato, compreendendo a primeira camada de revestimento reativo um material de armazenamento de óxido de nitrogênio compreendendo partículas de suporte de óxido de metal tendo um composto de metal selecionado dentre um composto de metal alcalino terroso, um composto de metal alcalino e um composto de metal de terras raras suportado nas partículas de suporte de óxido de metal; e

15        uma segunda camada de revestimento reativo sobre a primeira camada de revestimento reativo compreendendo um único metal precioso, estando a segunda camada de revestimento reativo substancialmente livre de platina, cério e bário.

20        2. O Catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio da modalidade 1, donde o único metal precioso é selecionado dentre ródio e paládio.

            3. O Catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio da modalidade 2, donde a segunda camada de revestimento reativo compreende substancialmente apenas ródio suportado em partículas de óxido de metal refratário.

25        4. O Catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio da modalidade 3, donde o óxido de metal refratário compreende alumina dopada com cerca de 5 % a cerca de 30 % de zircônia.

            5. O catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio da modalidade 1, donde a primeira camada de revestimento reativo ainda

compreenda pelo menos um membro dos metais do grupo da platina selecionado do grupo consistindo de platina, paládio, ródio, irídio e misturas disso suportadas em partículas de óxido refratário.

6. O catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio da modalidade 3, donde a primeira camada de revestimento reativo ainda compreende um composto de bário.

7. O catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio da modalidade 1, donde o substrato compreende um substrato em favo de mel compreendendo uma pluralidade de passagens se estendendo longitudinalmente formadas por paredes se estendendo longitudinalmente delimitando e definindo as ditas passagens, as passagens compreendendo passagens de entrada tendo uma extremidade de entrada aberta e uma extremidade de saída fechada, e passagens de saída tendo uma extremidade de entrada fechada e uma extremidade de saída aberta.

15 8. O catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio da modalidade 1, donde a carga total da segunda camada de revestimento reativo está entre cerca de 0,003 a 0,3 g/cm<sup>3</sup> e é menor que a carga da primeira camada de revestimento reativo.

9. O catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio da modalidade 6, donde a primeira camada de revestimento reativo compreende céria e carbonato de bário em uma razão entre cerca de 1:3 a cerca de 1:10.

10. Um sistema de tratamento para uma corrente de gás de escapamento de automóvel, compreendendo:

25 um motor de combustão o qual opera periodicamente entre as condições de pobre e rica;

um conduto de gás de escapamento em comunicação com o motor; e

um catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio de

acordo com qualquer das modalidades 1 a 9, disposto dentro do conduto de gás de escapamento.

11. O sistema de tratamento da modalidade 10, compreendendo o componente catalítico pelo menos um membro dos metais do grupo da platina selecionados do grupo consistindo de platina, paládio, ródio, irídio e misturas disso.

5 12. O sistema da modalidade 10, donde a camada de topo está substancialmente livre de platina e paládio.

10 13. O sistema da modalidade 10, donde a camada de topo é composta essencialmente de apenas ródio suportado em partículas de alumina.

14. O sistema da modalidade 10, donde o substrato compreende um substrato em favo de mel compreendendo uma pluralidade de passagens se estendendo longitudinalmente formadas por paredes se estendendo longitudinalmente delimitando e definindo as ditas passagens, as 15 passagens compreendendo passagens de entrada tendo uma extremidade de entrada aberta e uma extremidade de saída fechada, e passagens de saída tendo uma extremidade de entrada fechada e uma extremidade de saída aberta.

15. Um Método para produzir o catalisador de armazenamento 20 de óxido de nitrogênio compreendendo:

aplicação de um revestimento reativo de fundo a um substrato, compreendendo o revestimento reativo de fundo céria, um composto de bário e pelo menos um metal precioso;

25 aplicação de um revestimento reativo de topo sobre o revestimento reativo de fundo, compreendendo o revestimento reativo de topo pelo menos um metal precioso, donde o revestimento reativo de topo está substancialmente livre de cério e bário.

16. O método da modalidade 15, donde o revestimento reativo de topo está substancialmente livre de platina.

17. O método da modalidade 15, donde o metal precioso no revestimento reativo de topo comprehende substancialmente apenas ródio.

18. O método da modalidade 15, donde o revestimento reativo de fundo é preparado pela mistura de uma primeira solução de um composto de bário com partículas de céria para fornecer uma primeira mistura, impregnando a alumina com pelo menos um metal precioso, adicionando uma solução de um sal de zircônio à alumina impregnada com metal precioso, para fornecer uma pasta fluida, moendo a pasta fluida, adicionando a primeira mistura à pasta fluida para fornecer uma pasta fluida misturada, moer a pasta fluida misturada, e revestir o substrato com a pasta fluida misturada; e o revestimento reativo de topo é preparado por fazer uma pasta fluida de revestimento reativo de topo comprendendo uma alumina impregnada de um metal precioso, moendo a pasta fluida, e revestindo o substrato com a pasta fluida moída do revestimento reativo de topo sobre o revestimento reativo de fundo.

19. O método de acordo com a modalidade 15, donde a alumina na pasta fluida de revestimento reativo de topo é dopada com cerca de 5 % a cerca de 30 % de óxido de zircônio.

20. O método da modalidade 15, donde o revestimento reativo de topo tem uma carga de cerca de 0,003 a cerca de 0,3 g/cm<sup>3</sup> e é menor que a carga da revestimento reativo de fundo.

21. O método da modalidade 15, donde o revestimento reativo de fundo comprehende céria e carbonato de bário em uma razão de cerca de 1:3 a cerca de 1:10.

25 22. Um método de tratamento de uma corrente de gás de escapamento de automóvel comprendendo a passagem do gás de escapamento através de um catalisador de armazenamento de óxido nitroso tendo pelo menos uma estrutura em bicamada, com pelo menos uma camada de fundo e uma camada de topo, donde a camada de fundo comprehende

partículas de suporte de óxido de metal tendo um composto de metal selecionado dentre um composto de metal alcalino terroso, um composto de metal alcalino e um composto de metais de terras raras suportados nas partículas de suporte de óxido de metal e a camada de topo um único metal precioso selecionado dentre o ródio e o paládio e está substancialmente livre de cério e bário.

23. O método da modalidade 22, donde a camada de topo está substancialmente livre de platina.

24. O método da modalidade 22, donde o componente metal precioso da camada de topo é substancialmente apenas ródio.

25. O método da modalidade 22, donde a camada de topo tem uma carga de cerca de 0,003 a cerca de 0,3 g/cm<sup>3</sup> e é menor que a carga da camada de fundo.

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio, caracterizado pelo fato de compreender:

um substrato;

5 uma primeira camada de revestimento reativo no substrato, a primeira camada de revestimento reativo compreendendo um material de armazenamento de óxido de nitrogênio compreendendo partículas de suporte de céria tendo carbonato de bário suportado nas partículas de suporte de céria; e

10 uma segunda camada de revestimento reativo sobre a primeira camada de revestimento reativo compreendendo um único metal precioso, estando a segunda camada de revestimento reativo substancialmente livre de platina, cério e bário; em que o único metal precioso é ródio; e

15 em que o dito ródio é suportado nas partículas de óxido de metal refratário compreende alumina dopada com até 30% de zircônia.

2. Catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio da reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óxido de metal refratário compreende alumina dopada com 5 % a 30 % de zircônia.

3. Catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a primeira camada de revestimento reativo compreender adicionalmente pelo menos um membro dos metais do grupo da platina selecionado do grupo consistindo de platina, paládio, ródio, irídio e misturas disso suportadas em partículas de óxido refratário.

25 4. Catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o substrato compreende um substrato em favo de mel compreendendo uma pluralidade de passagens se estendendo longitudinalmente formadas por paredes se estendendo longitudinalmente delimitando e definindo as ditas

passagens, as passagens compreendendo passagens de entrada tendo uma extremidade de entrada aberta e uma extremidade de saída fechada, e passagens de saída tendo uma extremidade de entrada fechada e uma extremidade de saída aberta.

5               5. Catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a carga total da segunda camada de revestimento reativo é de 0,003 a 0,3 g/cm<sup>3</sup> (0,05 a 5 g/(2,54 cm)<sup>3</sup>) e é menor que a carga da primeira camada de revestimento reativo.

10              6. Catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a primeira camada de revestimento reativo compreende céria e carbonato de bário em uma razão de carbonato de bário: céria de 1:3 a 1:10.

15              7. Sistema de tratamento para uma corrente de gás de escapamento de automóvel, caracterizado pelo fato de compreender:

                  um motor de combustão o qual opera periodicamente entre as condições de pobre e rica;

                  um conduto de gás de escapamento em comunicação com o motor; e

20              um catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, disposto dentro do conduto de gás de escapamento.

25              8. Método para produzir um catalisador de armazenamento de óxido de nitrogênio como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de compreender:

                  aplicação de um revestimento reativo de fundo a um substrato, o revestimento reativo de fundo compreendendo partículas de suporte de céria tendo carbonato de bário suportado nas partículas de suporte de céria; e pelo menos um metal precioso;

aplicação de um revestimento reativo de topo sobre o revestimento reativo de fundo, donde o revestimento reativo de topo pelo menos está substancialmente livre de platina, cério e bário,

em que o único metal precioso é ródio, e

5 e que o revestimento reativo de fundo é preparado pela mistura  
de uma primeira solução de um carbonato de bário, com partículas de céria  
para fornecer uma primeira mistura, impregnando a alumina com pelo menos  
um metal precioso, adicionando uma solução de um sal de zircônio à alumina  
impregnada com metal precioso, para fornecer uma pasta fluida, moendo a  
10 pasta fluida, adicionando a primeira mistura à pasta fluida para fornecer uma  
pasta fluida misturada, moer a pasta fluida misturada, e revestir o substrato  
com a pasta fluida misturada; e que o revestimento reativo de topo é  
preparado por fazer uma pasta fluida de revestimento reativo de topo  
compreendendo uma alumina impregnada de um metal precioso, moendo a  
15 pasta fluida; e

onde o revestimento reativo de topo moído é revestido sobre o revestimento reativo de fundo do substrato, e

em que a alumina na pasta fluida de revestimento reativo de topo é dopado com até 30% de zircônia.

20 9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo  
fato de que a alumina na pasta fluida de revestimento reativo de topo é dopada  
com 5 % a 30 % de zircônia.

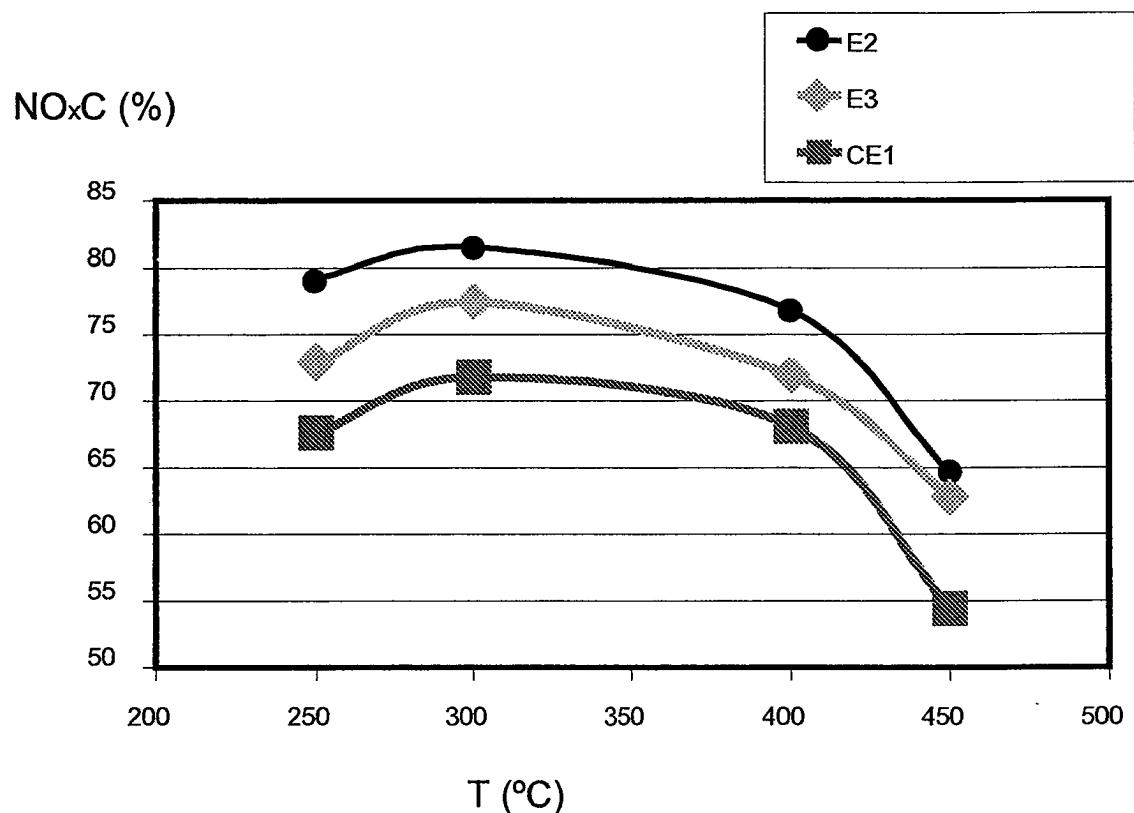
10. Método de acordo com a reivindicação 8 ou 9,  
caracterizado pelo fato de que o revestimento reativo de topo tem uma carga  
25 de 0,003 a 0,3 g/cm<sup>3</sup> (0,05 a 5 g/(2,54 cm)<sup>3</sup>) e é menor que a carga do  
revestimento reativo de fundo.

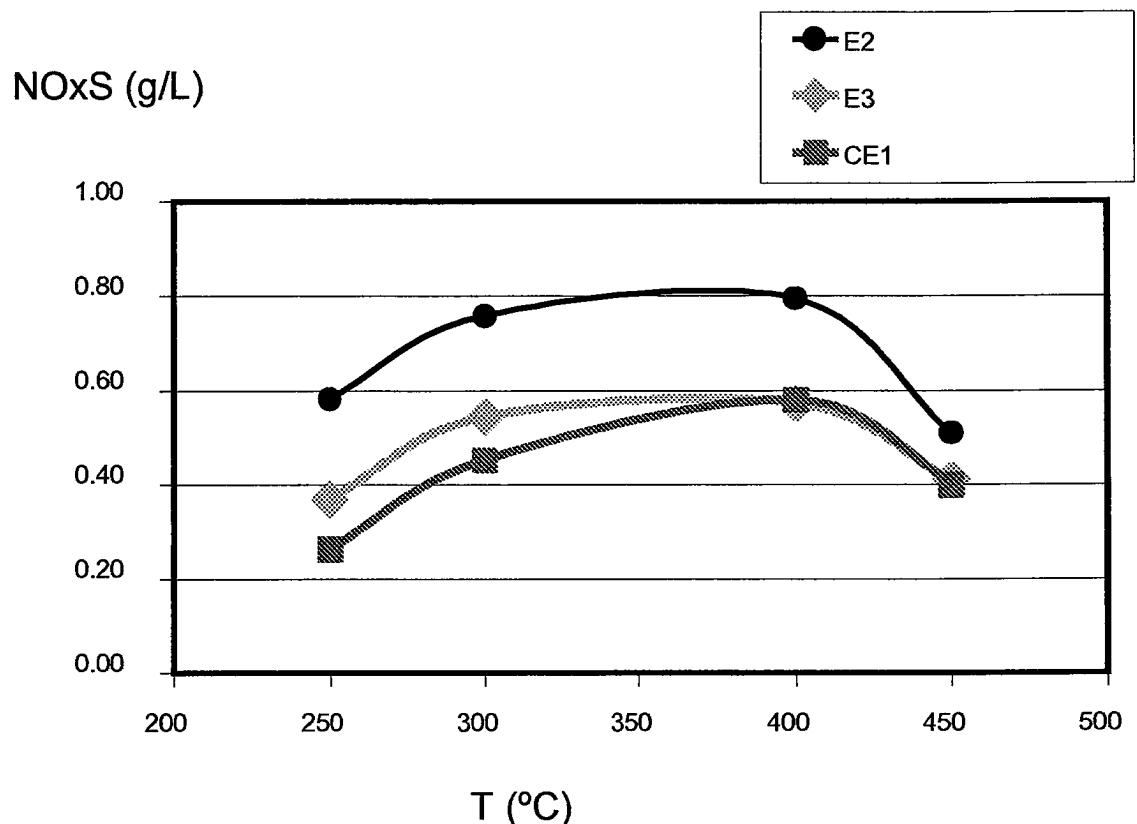
11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de o revestimento reativo de fundo compreende céria e carbonato de bário em uma razão de carbonato de bário: céria de 1:3 a

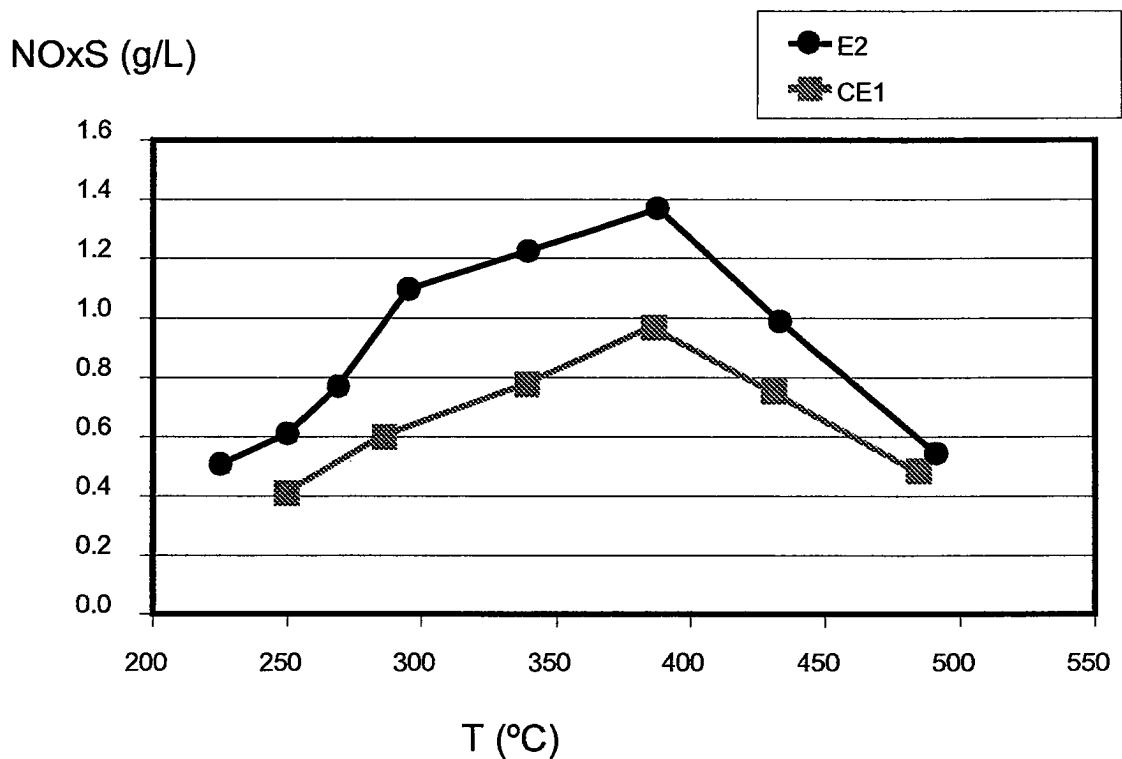
1:10.

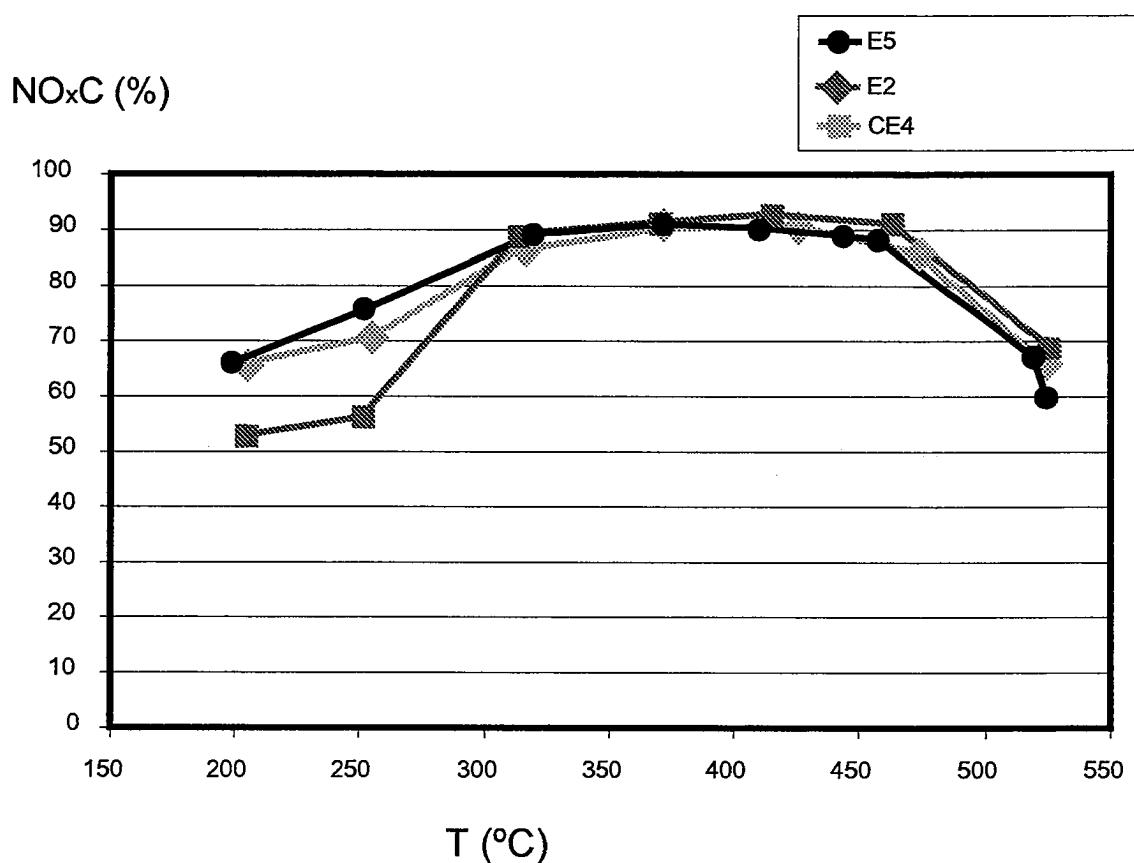
12. Método de tratamento para uma corrente de gás de escapamento de automóvel, caracterizado pelo fato de compreender a passagem do gás de escapamento através de um catalisador de armazenamento de óxido nitroso como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, tendo pelo menos uma estrutura em bicamada, com pelo menos uma camada de fundo e uma camada de topo, donde a camada de fundo compreende partículas de suporte de céria tendo um carbonato de bário suportado nas partículas de suporte de céria e a camada de topo compreende um único metal precioso e está substancialmente livre de cério e bário, em que o único metal precioso é ródio.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o catalisador para armazenamento de óxido de nitrogênio é um catalisador como definido em qualquer das reivindicações 1 a 6 ou um catalisador, obtenível ou obtido por um método como definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 11.

**Fig. 1**

**Fig. 2**

**Fig. 3**

**Fig. 4**

**Fig. 5**