



\*PI 05151830\*

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## CARTA PATENTE Nº PI 0515183-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0515183-0

(22) Data do Depósito: 12/09/2005

(43) Data da Publicação do Pedido: 23/03/2006

(51) Classificação Internacional: B01J 37/025; B01J 35/06; B01J 23/40; B01J 23/70

(30) Prioridade Unionista: 13/09/2004 GB 0420245.3

(54) Título: SUBSTRATO DE SUPORTE CATALÍTICO SÓLIDO, MÉTODO DE FORMAR O MESMO, E, LAMA

(73) Titular: JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY, Companhia Britânica. Endereço: 40-42 Hatton Garden, Londres EC1N 8EE, Reino Unido (GB).

(72) Inventor: PAUL JOHN COLLIER; ALISON MARY WAGLAND

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 12/09/2005, observadas as condições legais.

Expedida em: 9 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:

**Júlio César Castelo Branco Reis Moreira**

Diretor de Patentes



## “SUBSTRATO DE SUPORTE CATALÍTICO SÓLIDO, MÉTODO DE FORMAR O MESMO. E. LAMA”

A presente invenção refere-se a um substrato de suporte catalítico revestido com uma composição de revestimento lavável intensificadora da área de superfície e, em particular, a tais composições de revestimento lavável com melhorada resistência mecânica para aplicações industriais, incluindo para uso em sistemas de exaustão veicular.

A técnica de aplicar um revestimento lavável de óxido sobre um monólito alveolar de fluxo atravessante cerâmico, a fim de aumentar sua área de superfície e catalisar o produto, foi bem estabelecida por cerca de 30 anos. Dezenas de milhões de conversores catalíticos automotivos, empregando esta tecnologia, são produzidos a todo ano. Convencionalmente, uma lama de revestimento lavável é depositada no substrato e o substrato coberto é secado para formar um substrato revestido verde, que é então calcinado. O monólito com revestimento lavável calcinado é então impregnado com um ou mais metais catalíticos do grupo de platina. Entretanto, problemas começam a emergir quando tentando-se utilizar esta tecnologia em situações mais exigentes, tais como com substratos metálicos, em vez de substratos cerâmicos para conversores catalíticos veiculares e em sistemas catalisadores de processamento (isto é, processos catalisados de grande escala, incluindo processos de ácido sulfúrico e ácido nítrico, reformação de vapor, processos de purificação etc.). A durabilidade da cobertura ou revestimento está se tornando um problema significativo, especialmente em processos que envolvem o tratamento catalítico de sistemas fluidos, em que há contaminantes abrasivos no fluido ou no dispositivo catalítico ou o reator é submetido a choques térmicos e/ou mecânicos.

O uso de reforço de fibra é sabido fortalecer uma matriz mais fraca, por exemplo, no reforço de plásticos por fibra de vidro ou fibra de carbono e reforços de carbetto de silício ou fibra de nitreto para metais ou

cerâmicas. Naturalmente, há também referência na Bíblia à produção de tijolos de argila com palha secados ao sol. A maior parte das adições de fibra de tais compostos foram na faixa de 50 a 90 % em peso. Nestes materiais, a dureza é realizada devido à tolerância de deformação conseguida quando as fibras de reforço fazem ponte sobre as fissuras avançando na matriz, porque a tensão de falha das fibras é significativamente maior do que a da matriz. Há muitas maneiras de reforçar uma matriz, incluindo mas não limitado a fibras de quartzo ou alumina ou cristais filamentosos de SiC. Não houve, entretanto, qualquer sugestão de utilização de fibras ou cristais filamentosos em revestimentos de revestimento lavável de escala micrônica sobre substratos de suporte catalítico sólido e pareceu improvável que pequenas quantidades de fibras, que podem ser da mesma composição que pelo menos parte do material de revestimento lavável de matriz, forneceria qualquer efeito benéfico. Do ponto de vista do químico de catalisador também, parece não haver vantagem na mistura de um material essencialmente inerte dentro de uma composição catalisadora.

Ahn et al. ("Fabrication of silicon carbide whiskers and whisker containing composite coatings without using a metallic catalyst", *Surface Coatings Technology*, 2002, 154(2-3), 276-281) descreve como os revestimentos compósitos foram preparados por condições de crescimento de cristais filamentosos alternativos e o processo de enchimento de matriz.

Zuinkels et al. ("Preparation of combustion catalysts by washcoating alumina whisker-covered metal monoliths using the sol-gel method", *Studies in Surface Science e Catalysis*, 1995, 91, 85 – 94) descrevem como os monólitos metálicos, cobertos com cristais filamentosos de alumina, foram revestidos por imersão em uma lama contendo sílica. Pd foi impregnado no revestimento assim preparado, para produzir um catalisador adequado para combustão catalítica.

A Patente US No. 5.326.735 (NE Chemcat Corp.) descreve a

preparação do catalisador pela deposição de irídio sobre um suporte de carvão ou nitreto metálico, cuja fonte não é importante, mas é sugerido na patente que uma fonte não dispendiosa, tal como cristais filamentosos ou pós com diâmetros de 0,1 a 100 microns, seja usada. O catalisador de Ir/cristais filamentosos é tipicamente moído em moinho de esferas por 16 horas com aglutinantes, para produzir um revestimento lavável adequado para o revestimento monolítico. Não é feita menção de durabilidade de revestimento aumentada, tanto nas reivindicações como nos exemplos e é improvável que os cristais filamentosos sobrevivam ao extenso processo de moagem.

JP 2001252574 (Babcock-Hitachi K. K.) descreve a manufatura de um substrato reforçado por fibra catalisada para as aplicações após tratamento. O substrato é uma estrutura multicamada, manufaturada de uma placa de ripas metálicas revestida por pulverização com um aglutinante, tal como sílica ou sol ou PVA e pano não-tecido de fibra de vidro, que é então subsequenteiramente revestida com um catalisador. Neste caso, a camada de fibras faz parte do substrato e está, na realidade, fornecendo uma superfície chave benéfica para o revestimento de catalisador subsequenteiramente depositado.

JP 11267523 (Babcock-Hitachi K. K.) descreveu como pano de fibra inorgânica, tal como fibra de vidro de sílica-alumina, pode ser fortalecida com PVA, seguido por revestimento com uma pasta catalisadora, tal como titânia, para fornecer um substrato revestido por catalisador para tratamento de com vidro de combustão. Em uma outra patente (JP 10202113, Babcock-Hitachi) este processo é modificado intercalando-se uma pasta catalisadora entre dois substratos de tecido inorgânicos e aplicando-se pressão para formar artigos catalisados reforçados. Ambos são exemplos de fibras usadas para manufaturar materiais compósitos, que são catalisadas. Um outro exemplo é dado pela JP 53015285 (Mitsubishi Heavy Industries) em que formatos de suporte reforçado por fio metálico são preparados e então

impregnados com precursores catalisadores.

A GB2138694A (Nippon Shokubai) descreve uma composição catalisadora que compreende um ingrediente cataliticamente ativo tipo heteropoliácido, baseado em ácido molibdofosfórico ou molibdovanadofosfórico, como uma base e cristais filamentosos (os cristais filamentosos tipicamente incluídos em uma quantidade de 1 – 50 % em peso, com base nos ingredientes do catalisador). A composição catalisadora é informada ter excelentes resistências mecânicas (p. ex., resistência compressiva, resistência à abrasão e resistência de queda) em uso industrial. Em uma forma de realização, um catalisador suportado é preparado pulverizando-se uma lama de uma mistura de um composto contendo um heteropoliácido como uma base e cristais filamentosos sobre um veículo adequado. Material de suporte esférico comum, tendo um diâmetro de 3 – 5 mm, é exemplificado. O veículo pode também tomar a forma de um cilindro sólido, um cilindro oco, fragmentos quebrados, uma pirâmide triangular etc., preferivelmente a 1 – 10 mm ou um favo ou tubo.

Desenvolvemos agora uma composição de revestimento lavável para revestir sobre um substrato sólido, tal como um substrato monólito alveolar, cuja composição tem melhorada resistência mecânica para aplicações industriais, incluindo para uso em sistemas de exaustão veicular.

De acordo com um primeiro aspecto, a invenção fornece um substrato de suporte catalítico sólido, revestido com uma composição de revestimento lavável intensificadora da área de superfície, composição esta compreendendo um componente catalítico, um óxido metálico e um material refratário fibroso ou filiforme, tendo um razão de aspecto de comprimento para espessura em excesso de 5:1. Em uma forma de realização, a razão de aspecto de comprimento para espessura do material refratário fibroso ou filiformes é em excesso de 50:1. Em outra forma de realização, o revestimento lavável é poroso para transporte de gás.

As composições catalisadoras da GB2138694A não contém tanto um óxido metálico como um componente metálico catalítico. Além disso, investigamos a possibilidade utilizarmos componentes metálicos catalíticos que não heteropoliácido nas composições catalíticas suportadas da GB2138694A. O que descobrimos foi que não somente as composições catalisadoras suportadas têm muito fraca resistência mecânica, como também elas são catalisadores muito fracos. Por conseguinte, concluímos que a GB2138694A não possibilita que a pessoa hábil pratique o ensinamento técnico, que é o assunto do documento, para qualquer outros componentes metálicos catalíticos que não heteropoliácidos.

Embora o escopo das reivindicações anexas estenda-se para a combinação de heteropoliácido como um componente catalítico, um óxido metálico e materiais fibrosos ou semelhantes a cristais filamentosos refratários, em uma forma de realização o componente catalítico é qualquer componente catalítico, exceto heteropoliácidos.

O componente catalítico pode consistir de um zeólito, uma argila ou um óxido de vanádio fósforo, porém, em uma forma de realização, o componente catalítico compreende pelo menos um metal, opcionalmente suportado em um suporte intensificador da área de superfície.

Em formas de realização compreendendo pelo menos um metal, o metal pode ser qualquer metal precioso, magnésio, níquel, cobalto, ferro, vanádio, cobre, molibdênio, alumínio, silício ou misturas de quaisquer de dois ou mais deles. O metal pode estar presente como metal elementar ou como um seu composto, p. ex., um óxido. O metal pode ser contido em um suporte intensificador da área de superfície, incluindo zeólitos, alumina, titânia, sílica, zircônia ou céria ou óxidos misturados ou óxidos compósitos de qualquer dois ou mais deles, p. ex., sílica-alumina, céria-zircônia ou alumina-céria-zircônia. Exemplos ilustrativos de componentes de metal catalíticos incluem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/mordenita ou Beta-zeólito e Mg/ZSM5.

Como seu nível de projeto mais básico, o metal da composição de revestimento lavável representa o componente catalítico e o suporte sobre o qual o metal é contido é o óxido metálico. Portanto, uma composição de revestimento lavável, para uso na invenção, pode compreender um metal suportado em um óxido metálico e um material refratário fibroso ou filiforme.

Métodos de produzir componentes metálicos catalíticos suportados são conhecidos da pessoa hábil e incluem a técnica de umidade incipiente e co-precipitação. Portanto, explicação mais detalhada de tais métodos não será dada aqui.

O metal do componente metálico catalítico pode estar presente em até 30 % em peso, com base no peso total da composição de revestimento lavável. Por exemplo, para hidrogenação acetilênica, 200 ppm Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser uma carga adequada, enquanto que para catalisadores Fisher-Tropsch uma carga de 20 – 30 % em peso pode ser necessária.

O substrato de suporte catalítico sólido pode ser um monólito alveolar atravessante metálico de várias formas, uma estrutura tipo “misturador estático”, um dispositivo de malha de fios, uma placa ou qualquer outro componente de reator, embora pretenda-se que a invenção possa também encontrar aplicação útil em aplicações mais desafiadoras sobre monólitos cerâmicos. O substrato de suporte catalítico pode prover uma função de filtragem parcial ou completa, de modo que as partículas, incluindo especialmente fuligem de combustão diesel ou outra, sejam retardadas dentro do substrato para permitir reação com componentes de gás ou permitir uma reação catalisada. Também incluídos são artigos macroporosos, tais como anéis de Raschig ou outros suportes conformados.

O material fibroso refratário é um que suporte o processo de calcinação convencional, usado para converter o revestimento lavável ou o precursor de revestimento lavável em uma forma oxídica adequada, e suporte condições normais de uso. O material fibroso pode ser selecionado de

alumina, preferivelmente gama-alumina, mulita e outras fibras cerâmicas de óxido de metal, embora parte ou todas tais fibras cerâmicas possam ser substituídas por uma fibra tipo carbetto ou nitrato de silício ou cristais filamentosos, ou quartzo. O material fibroso é adequadamente na forma de filamentos únicos dispersos. Tais filamentos são adequadamente de diâmetro de 10 nm e até 5 mm de comprimento. Material fibroso adequado é comercialmente disponível, por exemplo, "Saffil" ("esteira fibrosa "Grau Catalisador", suprida por Saffil plc). As fibras Saffil são tipicamente de 3,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro. As fibras ou materiais semelhantes a cristais filamentosos podem ser opcionalmente modificados quimicamente para aumentar suas propriedades.

Reconhece-se que as partículas de materiais fibrosos refratários da faixa de sub-1  $\mu\text{m}$ , podem ser perigosas para a saúde, p. ex., asbestose. Entretanto, o tamanho do material fibroso refratário pode ser selecionado como apropriado, dependendo do risco da exposição. Por exemplo, manufatura química, o pessoal provavelmente vestirá roupa e respiradores protetores e, assim, o uso de fibras de diâmetro sub-micrônico poderiam ser aceitáveis, enquanto que, para usos veiculares, fibras de diâmetros maiores seriam usadas para evitar emitir partículas perigosas à atmosfera.

O componente de óxido metálico da composição de revestimento lavável é ele próprio não crítico e pode ser qualquer óxido de sílica, alumina, titânia, céria-zircônia misturadas, ou mistura de céria-zircônia-alumina, incluindo versões dopadas dos precedentes. É convencional incluir um aglutinante em uma lama de revestimento lavável e prefere-se incluir um aglutinante tal como uma sílica coloidal, por exemplo, "Ludox", na presente invenção. Tenciona-se que a invenção possa também ser aplicada a revestimentos de auxiliares de purificação, tais como óxidos mistos de cobre-zinco-alumina, para remoção de enxofre, ou reagentes estequiométricos, tais



como óxidos suportados para seqüestro de hidrogênio. Por conseguinte, a expressão “composição de revestimento lavável”, como aqui usada, inclui revestimentos que são eles próprios quimicamente ativos, bem como aqueles que são essencialmente inertes. Por exemplo, muitas composição de revestimento lavável de catalisador automotivas modernas representam uma parte ativa no controle do oxigênio ou armazenagem de NOx e as composições de revestimento lavável podem incorporar materiais tipo-“absorvedor”. Em uma forma de realização, o componente de óxido de metal está presente em até 35 % em peso da composição de revestimento lavável.

Espessuras típicas das composições de revestimento lavável são na faixa de 5 até 100  $\mu\text{m}$ ; opcionalmente na faixa de espessura de 5 a 60  $\mu\text{m}$ .

A quantidade de material refratário fibroso ou filiforme é adequadamente na faixa de 0,5 a 49,9 % em peso do teor de sólidos, tal como na faixa de menos do que 30 % em peso, p. ex., na faixa de 15 % em peso. O material fibroso pode ser prontamente misturado em uma lama do revestimento lavável, empregando-se técnicas convencionais. Experimentos iniciais indicam que a cominuição de fibras tende a aumentar a quantidade necessária.

A composição de revestimento lavável compreende um ou mais componentes metálicos catalíticos, opcionalmente com promotores. Os componentes catalíticos podem ser incorporados em solução em um lama da composição de revestimento lavável contendo material fibroso e/ou uma ou mais dos componentes de lama da composição de revestimento lavável, incluindo o material fibroso ou semelhante a cristais filamentosos, podem ser pré-catalisados. Alternativamente, uma solução de catalisador pode ser depositada no substrato contendo composição de revestimento lavável após calcinação do substrato revestido da composição de revestimento lavável verde.

Deve ser entendido que o substrato de acordo com a presente invenção pode compreender um revestimento de multi-camadas de composições de revestimento lavável, em que a(s) outra(s) camada(s) pode(m) também ser de acordo com a presente invenção ou pode(m) ser convencionais.

De acordo com um segundo aspecto, a invenção provê um método de formar um substrato de acordo com a presente invenção, compreendendo aplicar a um substrato uma lama compreendendo uma composição de revestimento lavável, compreendendo um componente catalítico, um óxido metálico e um material refratário fibroso ou filiforme, tendo uma razão de aspecto de comprimento para espessura em excesso de 5:1, e secar e calcinar o substrato revestido.

Uma lama de composição de revestimento lavável, compreendendo o material refratário fibroso ou filiforme, foi depositado com sucesso em substratos metálicos, usando-se uma variedade de métodos, incluindo um aplicador de barra-K sobre placas metálicas, substratos metálicos de revestimento por pulverização e utilizando-se tecnologia "Precision Coating" patenteada para Johnson Matthey, de acordo com a EP 1064094, para depositar um substrato conversor catalítico veicular metálico comercial. Assim, acredita-se que etapas ou modificações de processo especiais precisam ser realizadas para métodos de deposição e calcinação de composição de revestimento lavável. Há muitos métodos conhecidos daqueles hábeis na arte de revestir substratos com camadas, tais como técnicas de revestimento de precisão, revestimento de pulverização, impressão, revestimento por imersão, manuais ou automáticas, e aplicação por técnicas eletrostáticas.

De acordo com um terceiro aspecto, a invenção compreende uma lama compreendendo uma composição de revestimento lavável para uso no método de acordo com a presente invenção, composição de revestimento

lavável esta compreendendo um componente catalítico, um óxido metálico e um material refratário fibroso ou filiforme, tendo um razão de aspecto de comprimento para espessura em excesso de 5:1.

Testes de vários tipos nos substratos revestidos de acordo com a presente invenção indicam fissura significativamente reduzida na secagem durante a formação do substrato revestido verde e durabilidade significativamente melhorada. A durabilidade pode ser avaliada por testes, variando de bombardeio do substrato revestido calcinado com bolhas de alfa alumina, por testes de fita adesiva, fluxo de ar de alta velocidade e por gotejamento de um conversor catalítico de veículo completo por numerosas vezes sobre um piso de concreto, com quantificação por pesagem, antes e após simular pancadas ou impactos em uso.

A invenção será agora descrita com referência aos seguintes exemplos não limitativos e com referência ao desenho anexo, em que:

A Figura 1 é uma fotografia mostrando seções axiais através de monólitos alveolares, para demonstrar penetração do revestimento por várias composições de revestimento lavável, de acordo com a presente invenção, em comparação com o ensinamento da GB2138694A.

### **Exemplo Comparativo 1 - Revestimentos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fortalecidos com fibras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Vários níveis de fibra  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (“esteira fibrosa “Grau Catalisador”, suprida por Saffil plc) foram adicionados pelo rompimento da esteira de fibra e dispersando-se com um agitador de alto cisalhamento em uma lama de 30% de sólidos de céria-zircônia-alumina, em quantidades de 0, 1,4, 3,2, 6,1 e 11,4 % em peso (com respeito ao nível de sólidos da lama). Placas de aço inoxidável limpadas (215 mm x 75 mm x 1 mm) foram revestidas com a lama de fibra/céria-zircônia-alumina, empregando-se uma barra-K com secagem com ar forçado em temperatura ambiente, seguido por secagem durante a noite em um forno isotérmico a 130 °C. Em seguida à

secagem, as placas revestidas foram aquecidas em ar a 500 °C em uma taxa de 2 °C/minuto

Pedaços da placa revestida (tipicamente 110 x 76 mm) foram testados por abrasão, ao serem colocados em uma garrafa plástica de topo com tarraxa de 1,3 litro, com 100 g de esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de 13 mm, e sacudidos vigorosamente manualmente por 1 minuto. A placa foi pesada antes e após o teste de abrasão, para determinar a quantidade de revestimento perdido e também o revestimento remanescente foi removido para determinar a quantidade total de revestimento presente no início (vide tabela 1).

Tabela 1

Sistema	Carga revestimento (% p)	Peso do revestimento presente antes do teste	Peso do revestimento presente após o teste	Revestimento restante (% peso)
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> somente	0,39	0,1907	0,1684	88,3
1,4 %/p fibra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	0,2191	0,1875	85,6
3,2 %/p fibra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	0,2899	0,2888	99,6
6,1 %/p fibra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	0,3126	0,2958	94,6
11,4 %/p fibra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	0,4520	0,4312	95,4

### **Exemplo Comparativo 2 – Revestimento de céria-zircônia-alumina reforçado por fibra de quartzo**

Duas amostras de lã de quartzo (2 – 12  $\mu\text{m}$  diâmetro, Saint Gobain Quartz) foram dispersas em uma lama de céria-zircônia-alumina com 30% de sólidos, usando-se um agitador de alto cisalhamento (1,6 e 3,2 % em peso de carga de fibra SiO<sub>2</sub>, com respeito ao nível de sólidos da lama). Placas de aço inoxidável 316 limpas (215 mm x 75 mm x 1 mm) foram revestidas com a lama de fibra de quartzo/céria-zircônia alumina por barra-K com ar forçado, secando em temperatura ambiente, seguido por secagem durante a noite em um forno isotérmico a 130 °C. Em seguida à secagem, a placa revestida foi aquecida em ar a 500 °C em uma taxa de 2 °C/minuto. Um pedaço de placa revestida (tipicamente 110 x 76 mm) foi submetido ao teste

de abrasão de esfera  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  descrito no exemplo 1 e os resultados são mostrados na tabela 2

Tabela 2

Sistema	Carga revestimento (% p)	Peso do revestimento presente antes do teste	Peso do revestimento presente após o teste	Revestimento restante (% peso)
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> somente (comparação do exemplo 1)	0,39	0,1907	0,1684	88,3
1,6 %/p fibra de quartzo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,1948	0,1876	96,3
3,2 %/p fibra de quartzo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	0,2895	0,2867	99,0

### **Exemplo Comparativo 3 - Adição de fibra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a revestimentos TiO<sub>2</sub>**

Bateladas de lama baseada em TiO<sub>2</sub> convencional foram preparadas sozinhas ou com vários níveis de fibras  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (esteira fibrosa “Grau Catalisador”, suprida por Saffil plc) e/ou aglutinante de sílica com dispersão mecânica. Monólitos de catalisador metálico com diâmetro de 14,38 cm por 15,24 cm de comprimento foram revestidos com esta lama e secados a 120 °C, em seguida calcinados a 500 °C. Um teste de gota foi usado para determinar o efeito da adição de fibra e/ou adição de aglutinante de sílica sobre a integridade do revestimento (vide tabela 3). A Tabela 3 demonstra que a durabilidade do revestimento é significativamente melhorada por adição de fibra ao revestimento baseado em TiO<sub>2</sub>- e pode ser ainda aumentada utilizando-se fibras e um aglutinante de sílica.

Tabela 3

Sistema	4 x Gota, % perda revestimento	8 x Gota, % perda revestimento
TiO <sub>2</sub> solúvel	12,4%	27,5%
TiO <sub>2</sub> +10 % fibras $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> moídas	7,3%	17,4%
TiO <sub>2</sub> +20 % fibras $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> moídas	6,0%	10%
TiO <sub>2</sub> +20 % fibras $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> moídas +20 % sílica	0,9%	1,9%
TiO <sub>2</sub> + 20% aglutinante Ludox	3,2%	6,8%
TiO <sub>2</sub> + 20% sílica + 5% fibras $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> moídas	0,3%	0,81%

\* com respeito ao nível total de sólidos

### **Exemplo 1 - Adição de fibra $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a revestimentos de ceria-zircônica metal precioso**

Uma lama de 45 % em peso de um catalisador ceria-zircônia metal precioso (Pt pré-fixado a óxido de metal composto de ceria-zircônia) foi preparada com 0, 5, 10 e 15 % de níveis de fibra  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com respeito ao teor de sólidos da lama (esteira fibrosa “Grau Catalisador” suprida por Saffil plc) com dispersão mecânica, para fornecer um comprimento de fibra estimado de 80  $\mu$ m. Tiras metálicas de 70 x 100 mm foram revestidas por pulverização com esta lama e secadas com secagem a ar e calcinações a 500 °C. Fita scotch de 25 mm foi usada para determinar a durabilidade dos revestimentos com pesagem, antes e após o teste de fita quantificar a perda de revestimento (vide tabela 4). Será observado pela tabela 4 que a adição das fibras de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resulta em melhorados níveis de durabilidade de revestimento. Será também observado que a adição de fibra resulta na deposição de mais elevadas cargas de revestimentos sobre as tiras metálicas uniformemente dimensionadas (20,1, 22,0, 25,2 e 23,9% para 0, 5, 10 e 15% de fibra respectivamente) e, conseqüentemente, revestimentos mais espessos. Seria de se esperar que revestimentos espessos fossem mais fracos do que mais finos e este é um resultado surpreendente. Alumina não moída, adicionada na mesma % p da fibra Saffil, não forneceu qualquer melhoria de

adesão. O revestimento reforçado por fibra poderia também se aplicado com um rolo manual ou por revestimento de precisão, para obter-se a mesma melhoria de durabilidade sobre o revestimento não-reforçado.

Tabela 4

Sistema	Carga revestimento (% p)	Peso do revestimento presente antes do teste de fita	Peso do revestimento presente após teste de fita	revestimento restante (% p)
metal precioso somente $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	20,1	0,9962	0,7527	75,6
5% fibra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /metal precioso $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	22,0	1,1104	0,9717	87,5
10% fibra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /metal precioso $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	25,2	1,3237	1,2006	90,7
15% fibra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /metal precioso $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	23,9	1,3071	1,1532	88,2

**Exemplo 2 -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e adição de fibra SiC em revestimentos Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Vários níveis de fibra  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Saffil 80  $\mu\text{m}$  (“Grau Catalisador” suprida por Saffil plc, passada através de uma peneira de 80  $\mu\text{m}$ ) foram dispersos em uma lama de 30% de sólidos de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Pt pré-fixado a gama alumina) e revestidos em placas de aço inoxidável limpadas (40 x 100 mm), usando-se uma barra-K. Uma amostra foi também preparada usando-se cristais filamentosos de carbeto de silício, comercialmente disponíveis. As placas revestidas foram secadas e calcinadas a 500 °C e submetidas a um teste de fita Scotch de 25 mm.

Os resultados da adesão são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5

Sistema	Peso do revestimento presente antes do teste (g)	Peso do revestimento presente após o teste (g)	Revestimento restante (% n)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> somente	0,1916	0,1310	68,4
4,8 % fibra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2684	0,1867	69,6
10,4 % fibra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2525	0,1903	75,4
21 % fibra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2500	0,2310	92,4
30,2 % fibra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4111	0,3388	82,4
50 % fibra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4087	0,3018	73,8
75 % fibra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2627	0,2043	77,8
11,8 % cristais filamentosos SiC-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2898	0,2810	97,0

**Exemplo 3 – Comparação da resistência à abrasão de composições de revestimento lavável da invenção e daquelas preparadas seguindo-se o ensinamento da GB2138694A**

400 células de 2,2 cm de diâmetro e 8,2 cm de comprimento por 6,4516 cm<sup>2</sup> de monólitos alveolares de foram revestidas com Pt por uma variedade de métodos. As entradas 1-4 da Tabela 6 correspondem a uma ou mais das formas de realização da presente invenção, enquanto as entradas 5 – 8 foram preparadas de acordo com o ensinamento da GB2138694A, usando-se componentes de metal catalítico baseado em platina, em vez de heteropoliácidos.

A entrada #1 da Tabela 6 foi preparada revestindo-se por imersão um monólito em uma lama de 2Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30% de sólidos, contendo 5 % em peso de fibras gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Saffil (com respeito aos sólidos), com o catalisador preparado sem prefixar Pt ao suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O monólito revestido foi secado a 105 °C e calcinado a 500 °C. A Tabela 6, entrada #2, foi preparada como #1, porém o monólito revestido foi calcinado a 700 °C. A Tabela 6, entrada #3, foi preparada usando-se um catalisador 2Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prefixado, produzido por umidade incipiente, seguido por secagem a 105 °C e então calcinação a 500 °C. Um monólito foi revestido por imersão em uma lama com 30% de sólidos do catalisador contendo 5 % em peso de fibras gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Saffil adicionadas com respeito a sólidos. O monólito revestido



foi secado a 105 °C e calcinado a 500 °C. A Tabela 6, entrada #4 foi preparada como #3, porém a amostra calcinada a 700 °C. A Tabela 6, entrada #5, foi preparada por revestimento por imersão de um monólito em uma mistura de 30 % em peso de sólidos de carbonato hidrogenado de tetraamino platina (II) em água. Não foram adicionadas fibras. O alvéolo revestido foi secado a 105 °C e calcinado a 500 °C. A Tabela 6, entrada #6, foi preparada como #5, porém 5 % em peso de fibras de gama- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Saffil adicionados com respeito aos sólidos. O monólito revestido foi secado a 105 °C e calcinado a 500 °C. A Tabela 6, entrada #7 foi preparada como #6, porém o monólito revestido foi calcinado a 700 °C. A Tabela 6, entrada #8 foi preparada por revestimento por pulverização de um monólito, empregando-se uma lama preparada de acordo com a entrada #6. O monólito revestido foi secado a 105 °C e calcinado a 500 °C.

As amostras foram testadas quanto à adesão/durabilidade do revestimento soprando-se um jato de ar de alta pressão (2,46 kg/cm<sup>2</sup>) estrutura do canal alveolar abaixo por 20 segundos, para imitar condições de um sistema de exaustão veicular. As entradas 1 – 4 da Tabela 6 não mostram perda de revestimento quando submetidas ao teste de abrasão de ar de alta pressão. Entretanto, surpreendentemente, as entradas 5 – 7 da tabela mostram perda total do revestimento, quando submetidas a este teste.

A atividade catalítica dos monólitos alveolares foi avaliada usando-se absorção de monóxido de carbono (CO), um teste padrão usado para medir a densidade do sítio de ativo de catalisador. O método usado nas entradas 1 – 4 da tabela 6 fornece medições de alta absorção de CO, indicando uso eficiente de platina e a formação de catalisadores potencialmente muito ativos. Contrariamente, os métodos usados nas entradas 5 – 8 da tabela fornecem muito fracos valores de absorção CO (100 vezes menos do que os materiais listados nas entradas 1 – 4 da tabela). Isto indicou utilização da platina excepcionalmente ruim e previsivelmente resultou em

fraco desempenho catalítico.

Amostras de monólito alveolar, preparadas de acordo com as entradas 1, 3, 5, 6 e 8 da tabela, foram seccionadas axialmente, para demonstrar a penetração do revestimento da estrutura alveolar. A Figura 1 mostrando estas amostras demonstra i) que os revestimentos preparados de acordo com as formas de realização da presente invenção (entradas 1 e 3) mostram boa penetração de revestimento e a cor clara indicou boa dispersão de Pt; (ii) que os revestimentos preparados de acordo com o ensinamento da GB2138694 (entradas 5 & 6) contêm Pt fracamente disperso (indicado pela cor escura) e iii) que a entrada 8, que foi preparada usando-se um método de revestimento por pulverização descrito em GB2138694, mostra penetração de revestimento excepcionalmente fraco da estrutura alveolar por este método.

#	Método Revestimento	Carga obtida (% p)	Carga do alvéolo com Pt (% p)	Perda % peso do revestimento no teste de pistola de ar	Absorção CO mol /g Pt amostra
1	Etapa 1; 2PT/ lama 30% sólidos $\text{Al}_2\text{O}_3$ , preparada sem prefixar Pt ao suporte $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Etapa 2; 5 % em peso fibras $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Saffil adicionadas com respeito a sólidos. Revestimento por imersão de monólito com secagem a 105 °C e calcinação a 500 °C.	9,4	0,19	0	4,5
2	Como 1, mas amostra calcinada a 700 °C	10,8	0,22	0	0,2
3	Etapa 1; 2Pt/catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3$ foi preparado por umidade incipiente, seguido por secagem a 105 °C e então calcinações a 500 °C. Etapa 2: 5 %p fibras $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Saffil adicionadas com respeito a sólidos. Revestimento por imersão de monólito com secagem a 105 °C e calcinação a 500 °C	8,7	0,17	0	0,2
4	Como 3, porém amostra calcinada a 700 °C	7,9	0,16	0	1,1
5	Alvéolo revestido por imersão em uma mistura com 30 % em peso de sólidos de carbonato hidrogenado de tetraamino platina (II) em água. Não foram adicionadas fibras. Alvéolo secado a 105 °C e calcinado a 500 °C	1,9	3,53	N/A	0,0
6	Como 5, porém 5 %p fibras $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Saffil adicionadas com respeito a sólidos. Revestimento por imersão de monólito com secagem a 105 °C e calcinação a 500 °C	7,0	3,53	100	0,0
7	Como 3, porém amostra calcinada a 700 °C	11,2	5,65	100	0,0
8	Lama preparada para #6 revestida por pulverização em um monólito alveolar	0,2	0,1	NR	

## REIVINDICAÇÕES

1. Substrato de suporte catalítico sólido, caracterizado pelo fato de ser revestido com uma composição de revestimento lavável intensificadora da área de superfície com uma espessura entre 5 e 60  $\mu\text{m}$ , composição esta compreendendo um componente catalítico, um óxido metálico e um material refratário fibroso, tendo uma razão de aspecto de comprimento para espessura em excesso de 5:1.
2. Substrato de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a razão de aspecto de comprimento para espessura ser em excesso de 50:1.
3. Substrato de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o componente catalítico compreender pelo menos um metal.
4. Substrato de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de pelo menos um metal ser selecionado do grupo consistindo de metais preciosos, magnésio, níquel, cobalto, ferro, vanádio, cobre, molibdênio, alumínio, silício e misturas de quaisquer dois ou mais deles.
5. Substrato de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 ou 4, caracterizado pelo fato de o metal estar presente em até 30 % em peso, com base no peso total da composição de revestimento lavável.
6. Substrato de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de o revestimento lavável ser poroso ou permeável a gás.
7. Substrato de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de o substrato ser um substrato de catalisador metálico.
8. Substrato de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de ser um monólito de fluxo atravessante ou estrutura tipo “misturador estático”.
9. Substrato de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de o material fibroso ou semelhante a cristal filamentoso ser uma fibra de gama alumina.
10. Substrato de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9,

caracterizado pelo fato de o material fibroso formar 1 a 15 % em peso da composição de revestimento lavável.

5 11. Substrato de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de o óxido metálico formar até 35 % em peso da composição de revestimento lavável.

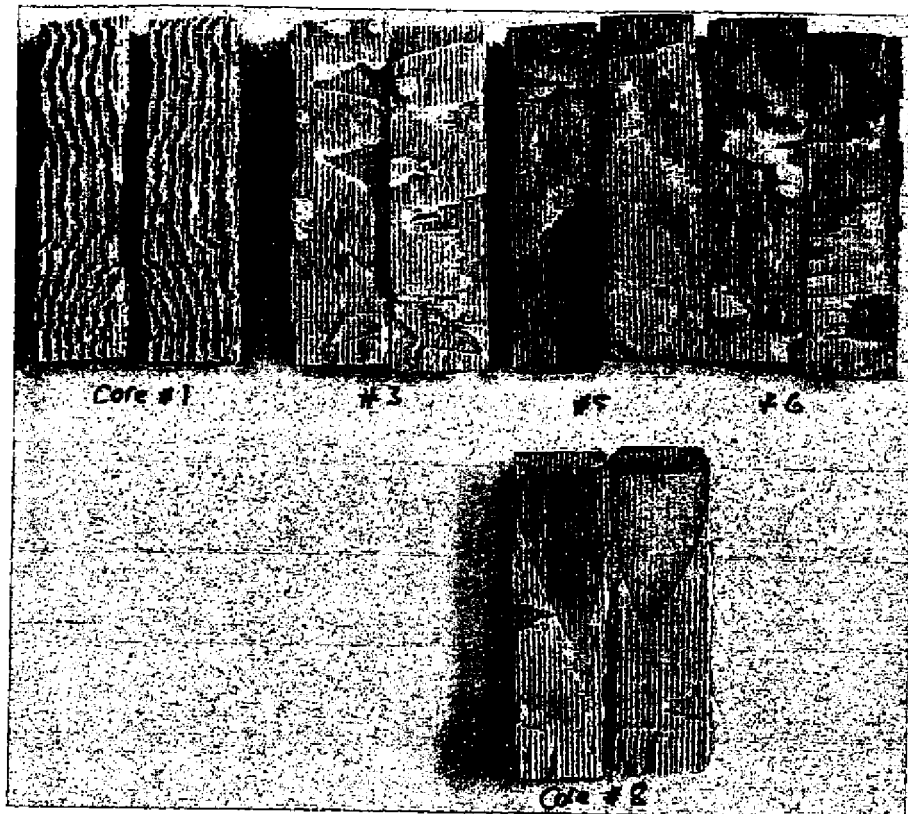
12. Método de formar um substrato de suporte catalítico sólido como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

10 aplicar a um substrato uma lama compreendendo uma composição de revestimento lavável compreendendo um componente catalítico, um óxido metálico e um material refratário fibroso, tendo uma razão de aspecto de comprimento para espessura em excesso de 5:1; e

secar e calcinar o substrato revestido, onde a composição de revestimento lavável tem uma espessura entre 5 e 60  $\mu\text{m}$ .

15 13. Lama, caracterizada pelo fato de compreender uma composição de revestimento lavável para uso no método como definido na reivindicação 12, cuja composição de revestimento lavável compreende um componente catalítico, um óxido metálico e um material refratário fibroso ou filiforme, tendo uma razão de aspecto de comprimento para espessura em excesso  
20 de 5:1, e onde a composição de revestimento lavável tem uma espessura entre 5 e 60  $\mu\text{m}$ .

FIGURA 1



RESUMO

“SUBSTRATO DE SUPORTE CATALÍTICO SÓLIDO, MÉTODO DE FORMAR O MESMO, E, LAMA”

5 Um substrato de suporte catalítico sólido, revestido com uma composição de revestimento lavável intensificadora da área superficial, compreendendo um componente catalítico, um óxido metálico e um material refratário fibroso ou filiforme, tendo uma razão de aspecto de comprimento para espessura em excesso de 5:1.