



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

(21) BR 112020003890-3 A2



(22) Data do Depósito: 27/08/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 01/09/2020

(54) Título: ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, MÉTODO PARA REDUZIR OS NÍVEIS DE CO, HC E NOX E SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÃO

(51) Int. Cl.: B01J 23/46; B01J 23/02; B01J 35/00; F01N 3/10; F01N 3/20; (...).

(30) Prioridade Unionista: 28/08/2017 US 62/550,893.

(71) Depositante(es): BASF CORPORATION.

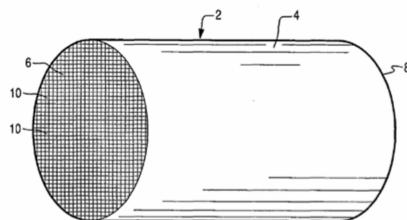
(72) Inventor(es): FUDONG LIU; MICHEL DEEBA.

(86) Pedido PCT: PCT IB2018056512 de 27/08/2018

(87) Publicação PCT: WO 2019/043557 de 07/03/2019

(85) Data da Fase Nacional: 27/02/2020

(57) Resumo: Descrevem-se artigos catalíticos de três vias de conversão (TWC) eficazes para diminuir os hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), e óxidos de nitrogênio (NOx) a partir de um gás de exaustão do motor contendo impurezas de fósforo. O artigo catalítico divulgado tem um material catalítico em camadas, em que a primeira camada do material catalítico é disposta diretamente sobre o substrato e uma segunda camada é disposta no topo da primeira camada. A segunda camada inclui materiais resistentes ao fósforo que impedem o envenenamento catalítico do artigo catalítico pelas impurezas fosforosas. Em particular, a segunda camada inclui um material de captura de fósforo com um componente de metal alcalino-terroso e um componente de ródio impregnado sobre um material de suporte resistente ao fósforo.



“ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, MÉTODO PARA REDUZIR OS NÍVEIS DE CO, HC E NOX E SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção é direcionada a composições de catalisadores, artigos catalíticos para purificação de emissões de gases de exaustão e métodos de fabricação e utilização dos mesmos. Mais particularmente, a invenção refere-se a artigos catalíticos de conversão por três vias com resistência ao fósforo melhorada para conseguir uma conversão eficiente de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Catalisadores em conversores catalíticos no interior dos sistemas de tratamento de gases de exaustão têm sido utilizadas para diminuir a poluição causada por gás de exaustão de motores de combustão interna. Por exemplo, os catalisadores de conversão por três vias (TWC) são capazes de reduzir poluentes como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (HCs) e óxidos de nitrogênio (NO_x) presentes no escapamento do motor. Os catalisadores TWC normalmente contêm metais do grupo da platina (PGM), como, por exemplo, platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh). Pt e Pd são geralmente usados para conversão de HC e CO, enquanto Rh é mais eficaz para a redução de NO_x.

[003] Às vezes aditivos e lubrificantes são adicionados ao óleo do motor para formar revestimentos antidesgaste sobre os componentes do motor e atuam como antioxidantes no óleo. Esses aditivos e lubrificantes incluem compostos como dialquiltiofosfatos (ZDDPs), ditiofosfatos de zinco (ZDTPs) e ditiocarbamatos de zinco (ZDTCs). Para aditivos e lubrificantes adicionais contendo fósforo, ver, por exemplo, US Pat. 4,674,447 de Davis et al. e 5,696,065 de Kogyo et al., que são aqui incorporados por referência. Embora os motores sejam projetados para minimizar a quantidade de óleo de motor

escapando do motor para o sistema de tratamento de gás de exaustão, é inevitável que uma pequena fração de óleo de motor contendo ZDDPs e/ ou os seus subprodutos da combustão, por exemplo, óxidos de fósforo (PO_x) sejam liberados na corrente de gás de exaustão. Por exemplo, o vazamento de óleo pelos anéis do pistão na câmara de combustão passa pelo processo de combustão, gerando subprodutos da combustão contendo fósforo. Como outro exemplo, o vazamento de óleo pela guia e haste da válvula de exaustão pode não passar pelo processo de combustão, resultando em espécies contendo fósforo que formam uma camada de esmalte sobre os catalisadores. Estas espécies contendo fósforo liberadas se depositam sobre os componentes de catalisadores dentro do conversor de catalisador, resultando na desativação destes os componentes de catalisadores (por exemplo, catalisadores de TWC). Esse processo de desativação é geralmente chamado de envenenamento por catalisador. Embora os aditivos e lubrificantes possam ser removidos do óleo para tratar dessa preocupação, a durabilidade a longo prazo do motor pode sofrer.

[004] Ao longo do tempo a atividade catalítica de catalisadores de TWC expostos a tais espécies contendo fósforo entra em declínio. Os catalisadores de TWC podem experimentar problemas de difusão, sinterização de PGM, perda de capacidade de armazenagem de oxigênio, deterioração do desempenho light-off, e uma diminuição na conversão de poluentes, incluindo conversão de hidrocarboneto (HC), monóxido de carbono (CO) e óxido de nitrogênio (NO_x). A fim de proteger os catalisadores no interior do conversor da exposição às espécies contendo fósforo, uma proteção (por exemplo, alumina) ou filtro pode ser instalada na frente dos componentes de catalisador para evitar o envenenamento do catalisador, por exemplo, por PO_x . No entanto, são encontradas dificuldades quando a proteção ou o filtro fica saturado com PO_x . Ver, por exemplo, as patentes US 5,857,326 de Blanchet; 7,240,482 de Hepburn;

7,749,472 de Chen; e 9,433,927 de Ikeda para proteções e filtros para capturar fósforo, que são incorporados aqui por referência em sua totalidade.

[005] Felizmente, tecnologias de tratamento de gás de exaustão em motores reduziram a quantidade de óleo, incluindo espécies contendo fósforo, que passa a partir do motor de combustão para o sistema de tratamento de gases de exaustão, permitindo que os catalisadores no sistema de tratamento permaneçam suficientemente ativos no tratamento de gases de exaustão de acordo com vários regulamentos governamentais. No entanto, à medida que o desempenho do motor continua a aumentar e as regulamentações ambientais se tornam mais rigorosas, a atividade do catalisador no tratamento de exaustão precisará ser aumentada e mantida com maior vida útil do motor. Por exemplo, é comum que o óleo consumido por um motor aumente à medida que a milhagem aumenta (por exemplo, > 100.000 milhas). Consequentemente, haverá uma quantidade maior de óleo, incluindo espécies contendo fósforo, que passam para os catalisadores do sistema de tratamento de emissão do motor.

[006] Assim, existe uma grande necessidade de fornecer catalisadores que mantenham a funcionalidade tanto no desempenho do motor e aumentem a longevidade e que sejam resistentes às espécies contendo fósforo do gás de exaustão do motor. Seria altamente desejável fornecer um meio pelo qual os ZDDPs e seus subprodutos de combustão contendo fósforo nos gases de exaustão do motor possam ser efetivamente removidos ou suficientemente tolerados sem exigir um aumento da carga metálica do grupo da platina para compensar a atividade reduzida do catalisador.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[007] A invenção refere-se a uma composição catalisadora de conversão por três vias (TWC) e a um artigo catalítico com resistência aprimorada a impurezas contendo fósforo presentes nos gases de exaustão do motor. Em particular, o artigo catalítico de TWC da invenção contém um material

que aprisiona fósforo para adsorver pelo menos uma porção das impurezas contendo fósforo, que, de outra forma envenenariam o artigo catalítico de TWC. O artigo catalítico de TWC da invenção também contém um material de suporte resistente ao fósforo com metais cataliticamente ativos dispostos sobre ele. Materiais de suporte resistentes a fósforo evitam que os metais cataliticamente ativos de se sinterizarem quando expostos a gases de exaustão do motor que contêm impurezas de fósforo. Embora não limitada a isso, a composição de TWC divulgada da invenção é particularmente eficaz na redução de envenenamento por impurezas contendo fósforo quando é o primeiro componente catalítico dentro do conversor catalítico exposto ao gás de exaustão do motor.

[008] Um aspecto da invenção refere-se a um artigo catalítico de TWC com resistência aprimorada ao fósforo compreendendo um material catalítico em um substrato, o material catalítico compreendendo uma primeira camada disposta sobre o substrato e uma segunda camada disposta sobre a primeira camada, em que a segunda camada compreende: um material de captura de fósforo compreendendo um componente de metal alcalino-terroso e um óxido de metal, em que o componente de metal alcalino-terroso é suportado sobre o óxido de metal ou está na forma de um compósito com o óxido de metal e um componente de ródio impregnado sobre um material de suporte resistente ao fósforo; e em que o material catalítico é eficaz para a conversão por três vias para oxidar monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

[009] Em algumas formas de realização, o material de suporte resistente ao fósforo é um material de suporte à base de zircônia, por exemplo, zircônia, lantana-zircônia, titânia-zircônia, titânia-lantana-zircônia, alumina-zircônia, bária-zircônia, estrontia-zircônia, neodímia-zircônia, praseodímia-zircônia, óxido de tungstênio-zircônia, nióbia-zircônia, ítria-zircônia ou uma combinação dos mesmos. Em algumas formas de realização específicas, o

material de suporte à base de zircônia é lantana-zircônia. Em algumas formas de realização, a lantana-zircônia compreende zircônia em uma quantidade de cerca de 80 a cerca de 99% em peso.

[0010] Em algumas formas de realização, a segunda camada contém o componente de ródio em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 5% em peso, com base no peso total da segunda camada. Em algumas formas de realização, o componente de metal alcalino-terroso é selecionado a partir de óxido de bário, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de estrôncio e combinações dos mesmos. Em algumas formas de realização específicas, o componente de metal alcalino-terroso é o óxido de bário. Em algumas formas de realização, a segunda camada contém óxido de bário em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 40% em peso, com base no peso total da segunda camada. Em algumas formas de realização, o óxido de metal é alumina, zircônia, titânia, céria ou uma combinação dos mesmos. Em algumas formas de realização particulares, o óxido de metal é alumina. Em algumas formas de realização, o material de captura de fósforo é um compósito de óxido de bário e alumina.

[0011] Em algumas formas de realização, o artigo catalítico de TWC compreende ainda um segundo componente de ródio, em que o segundo componente de ródio é impregnado sobre um suporte de óxido de metal refratário. Em algumas formas de realização, o suporte de óxido de metal refratário é selecionado a partir de alumina, lantana-alumina, céria-alumina, zircônia-alumina, céria-zircônia-alumina, lantana-zircônia-alumina, lantana-neodímia alumina e combinações dos mesmos. Em algumas formas de realização específicas, o suporte de óxido de metal refratário é lantana-alumina. Em outros tais outras formas de realização, o segundo componente de ródio é impregnado sobre céria-zircônia, lantana-céria-zircônia, neodímia-céria-zircônia, praseodímia-céria-zircônia, ítria-céria-zircônia, nióbia-céria-zircônia, estrontia-

céria-zircônia, ou uma combinação dos mesmos.

[0012] Em algumas formas de realização, a primeira camada compreende um componente de metal do grupo da platina (PGM) impregnado sobre um primeiro material de suporte. Em algumas formas de realização, pelo menos uma porção do primeiro material de suporte é um componente de armazenamento de oxigênio selecionado a partir de céria, zircônia, lantana, ítria, neodímia, praseodímia, nióbia e combinações dos mesmos. Em algumas formas de realização, o componente de armazenamento de oxigênio é céria-zircônia compreendendo a céria em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 75% em peso. Em algumas formas de realização, pelo menos uma porção do primeiro material de suporte é um suporte de óxido de metal refratário selecionado a partir de alumina, lantana-alumina, céria-alumina, zircônia-alumina, céria-zircônia-alumina, lantana-zircônia-alumina, lantana-neodímia-alumina e combinações dos mesmos. Em algumas formas de realização, o componente PGM é paládio. Em algumas formas de realização, a primeira camada compreende ainda óxido de bário, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de estrôncio, óxido de lantânio, óxido de cério, óxido de zircônio, óxido de manganês, óxido de cobre, óxido de ferro, óxido de praseodímio, óxido de ítrio, óxido de neodímio ou uma combinação dos mesmos.

[0013] Em algumas formas de realização, a segunda camada é uma mistura física do material de captura de fósforo e o componente de ródio impregnado sobre o material de suporte resistente ao fósforo. Em algumas formas de realização, a segunda camada contém o componente de metal alcalino-terroso em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso, com base no peso total da segunda camada. Em algumas formas de realização, o material de suporte resistente ao fósforo é lantana-zircônia e o componente de metal alcalino-terroso é o óxido de bário, em que o óxido de bário é suportado sobre alumina ou é um compósito de óxido de bário-alumina. Em algumas formas

de realização, a primeira camada compreende paládio impregnado em céria-zircônia e lantana-alumina, e em que a primeira camada compreende ainda óxido de bário.

[0014] Em algumas formas de realização, a segunda camada é zoneada em uma zona a montante e uma zona a jusante, e em que a zona a montante compreende o material de captura de fósforo. Em algumas formas de realização, a zona a montante tem um comprimento de cerca de 20 a cerca de 60% do comprimento do substrato. Em algumas formas de realização, o substrato é um substrato monolítico em favo de mel de metal ou de cerâmica, por exemplo, um substrato de filtro de fluxo de parede ou um substrato de fluxo de passagem. Em algumas formas de realização, o material catalítico é revestido em uma ou mais paredes ou contido em uma ou mais paredes do substrato monolítico em favo de mel de metal ou de cerâmica.

[0015] Outro aspecto da invenção refere-se a um método para reduzir os níveis de CO, HC e NOx em uma corrente de gás, compreendendo o contato da corrente de gás com o artigo catalítico de TWC aqui divulgado por um tempo e a uma temperatura suficiente para reduzir os níveis de CO, HC e NOx na corrente de gás. Em algumas formas de realização, os níveis de CO, HC e NOx na corrente de gás são reduzidos em pelo menos 50% em comparação com os níveis de CO, HC e NOx na corrente de gás antes de entrar em contato com o artigo catalítico de TWC.

[0016] Outro aspecto da invenção refere-se a um sistema de tratamento de emissão para tratamento de uma corrente de gás de exaustão, o sistema de tratamento de emissão compreendendo: um motor que produz uma corrente de gás de exaustão; e o artigo catalítico de TWC da invenção posicionado a jusante do motor em comunicação fluida com a corrente de gás de exaustão e adaptada para a redução das emissões de CO e de HC e conversão de NOx para N₂. Em algumas formas de realização, o mecanismo é

uma fonte móvel. Por exemplo, o motor pode ser um motor a gasolina ou um motor a gás natural comprimido (CNG). Como tal, em algumas formas de realização, a fonte móvel é um carro a gasolina, uma motocicleta a gasolina, um carro a CNG ou uma motocicleta a CNG. Em algumas formas de realização, a fonte estacionária compreende um gerador de eletricidade ou uma estação de bombeamento.

[0017] A invenção inclui, sem limitação, as seguintes formas de realização.

[0018] Forma de realização 1. Um artigo catalítico de TWC com resistência aprimorada ao fósforo compreendendo um material catalítico sobre um substrato, o material catalítico compreendendo uma primeira camada disposta sobre o substrato e uma segunda camada disposta sobre a primeira camada, em que a segunda camada compreende um material de captura de fósforo compreendendo um componente de metal alcalino-terroso e um óxido de metal, em que o componente de metal alcalino-terroso é suportado sobre o óxido de metal ou está na forma de um compósito com o óxido de metal e um componente de ródio impregnado sobre um material de suporte resistente ao fósforo; e em que o material catalítico é eficaz para a conversão por três vias para oxidar monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

[0019] Forma de realização 2. O artigo catalítico de TWC da forma de realização anterior, em que o material de suporte resistente ao fósforo é um material de suporte à base de zircônia.

[0020] Forma de realização 3. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o material de suporte à base de zircônia é zircônia, lantana-zircônia, titânia-zircônia, titânia-lantana-zircônia, alumina-zircônia, bária-zircônia, estrontia-zircônia, neodímia-zircônia, praseodímia-zircônia, óxido de tungstênio-zircônia, nióbia-zircônia, ítria-zircônia

ou qualquer combinação dos mesmos.

[0021] Forma de realização 4. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o material de suporte à base de zircônia é lantana-zircônia.

[0022] Forma de realização 5. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que a lantana-zircônia compreende zircônia em uma quantidade de cerca de 80 a cerca de 99% em peso.

[0023] Forma de realização 6. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que a segunda camada contém o componente de ródio em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 5% em peso.

[0024] Forma de realização 7. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o componente de metal alcalino-terroso é selecionado a partir de óxido de bário, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de estrôncio e combinações dos mesmos.

[0025] Forma de realização 8. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o componente de metal alcalino-terroso é óxido de bário.

[0026] Forma de realização 9. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que a segunda camada contém o óxido de bário em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 40% em peso.

[0027] Forma de realização 10. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o óxido de metal é alumina, zircônia, titânia, céria ou uma combinação dos mesmos.

[0028] Forma de realização 11. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o óxido de metal é alumina.

[0029] Forma de realização 12. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o material de captura de fósforo

é um compósito de óxido de bário e alumina.

[0030] Forma de realização 13. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, compreendendo ainda um segundo componente de ródio, em que o segundo componente de ródio é impregnado sobre um suporte de óxido de metal refratário selecionado a partir de alumina, lantana-alumina, céria-alumina, zircônia-alumina, céria-zircônia-alumina, lantana-zircônia-alumina, lantana-neodímia alumina e combinações dos mesmos.

[0031] Forma de realização 14. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o suporte de óxido de metal refratário é lantana-alumina.

[0032] Forma de realização 15. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, compreendendo ainda um segundo componente de ródio impregnado sobre céria-zircônia, lantana-céria-zircônia, neodímia-céria-zircônia, praseodímia-céria-zircônia, ítria-céria-zircônia, nióbia-céria-zircônia, estrontia-céria-zircônia ou uma combinação dos mesmos.

[0033] Forma de realização 16. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que a primeira camada compreende um componente de metal do grupo da platina (PGM) impregnado sobre um primeiro material de suporte.

[0034] Forma de realização 17. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que pelo menos uma porção do primeiro material de suporte é um componente de armazenamento de oxigênio selecionado a partir de céria, zircônia, lantana, ítria, neodímia, praseodímia, nióbia e combinações dos mesmos.

[0035] Forma de realização 18. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o componente de armazenamento de oxigênio é céria-zircônia compreendendo céria em uma quantidade de cerca

de 5 a cerca de 75% em peso.

[0036] Forma de realização 19. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que pelo menos uma porção do primeiro material de suporte é um suporte de óxido de metal refratário selecionado a partir de alumina, lantana-alumina, céria-alumina, zircônia-alumina, céria-zircônia-alumina, lantana-zircônia-alumina, lantana-neodímia-alumina e combinações dos mesmos.

[0037] Forma de realização 20. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o componente PGM é paládio.

[0038] Forma de realização 21. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que a primeira camada compreende ainda óxido de bário, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de estrôncio, óxido de lantânio, óxido de cério, óxido de zircônio, óxido de manganês, óxido de cobre, óxido de ferro, óxido de praseodímio, óxido de ítrio, óxido de neodímio ou qualquer combinação dos mesmos.

[0039] Forma de realização 22. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que a segunda camada é uma mistura física do material de captura de fósforo e do componente de ródio impregnado sobre o material de suporte resistente ao fósforo.

[0040] Forma de realização 23. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o componente de metal alcalino-terroso está presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso da segunda camada.

[0041] Forma de realização 24. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o material de suporte resistente ao fósforo é lantana-zircônia, e o componente de metal alcalino-terroso é óxido de bário, em que o óxido de bário é suportado sobre alumina ou está na forma de compósito de óxido de bário-alumina.

[0042] Forma de realização 25. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que a primeira camada compreende paládio impregnado em céria-zircônia e lantana-alumina, e em que a primeira camada compreende ainda óxido de bário.

[0043] Forma de realização 26. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que a segunda camada é zonada em uma zona a montante e uma zona a jusante, e em que a zona a montante compreende o material de captura de fósforo.

[0044] Forma de realização 27. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que a zona a montante tem um comprimento de cerca de 20 a cerca de 60% do comprimento do substrato.

[0045] Forma de realização 28. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o substrato é um substrato monolítico em favo de mel de metal ou de cerâmica.

[0046] Forma de realização 29. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o substrato monolítico em favo de mel de metal ou de cerâmica é um substrato de filtro de fluxo de parede ou um substrato de fluxo de passagem.

[0047] Forma de realização 30. O artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, em que o material catalítico é revestido em uma ou mais paredes ou contido dentro de uma ou mais paredes do substrato monolítico em favo de mel de metal ou de cerâmica.

[0048] Forma de realização 31. Método para reduzir os níveis de CO, HC e NOx em uma corrente de gás, compreendendo o contato da corrente de gás com o artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior por um tempo e a uma temperatura suficiente para reduzir os níveis de CO, HC e NOx no fluxo de gás.

[0049] Forma de realização 32. O método de qualquer forma de

realização anterior, em que os níveis de CO, HC e NOx na corrente de gás são reduzidos em pelo menos 50% em comparação com os níveis de CO, HC e NOx na corrente de gás antes do contato com o artigo catalítico de TWC.

[0050] Forma de realização 33. Um sistema de tratamento de emissão para tratamento de uma corrente de gás de exaustão, o sistema de tratamento de emissão compreendendo um motor que produz uma corrente de gás de exaustão; e o artigo catalítico de TWC de qualquer forma de realização anterior, posicionado a jusante do motor em comunicação fluida com a corrente de gás de exaustão e adaptada para a redução das emissões de CO e de HC e conversão de NO_x para N₂.

[0051] Forma de realização 34. O sistema de tratamento de emissão da forma de realização anterior, em que o motor é um motor a gasolina ou motor de gás natural comprimido (CNG).

[0052] Forma de realização 35. O sistema de tratamento de emissão de qualquer forma de realização anterior, em que o motor é uma fonte móvel.

[0053] Forma de realização 36. O sistema de tratamento de emissão de qualquer forma de realização anterior, em que a fonte móvel é selecionada a partir de um carro a gasolina, uma motocicleta a gasolina, um carro a CNG ou uma motocicleta a CNG.

[0054] Forma de realização 37. O sistema de tratamento de emissão de qualquer forma de realização anterior, em que o motor é uma fonte estacionária.

[0055] Forma de realização 38. O sistema de tratamento de emissão de qualquer forma de realização anterior, em que a fonte estacionária é um gerador de eletricidade ou uma estação de bombeamento.

[0056] Essas e outras características, aspectos e vantagens da divulgação serão evidentes a partir da leitura da descrição detalhada a seguir,

juntamente com os desenhos anexos, que são brevemente descritos abaixo. A invenção inclui qualquer combinação de duas, três, quatro ou mais das formas de realização mencionadas acima, bem como combinações de quaisquer duas, três, quatro ou mais características ou elementos estabelecidos nesta divulgação, independentemente de tais características ou elementos serem expressamente combinados aqui em uma descrição de forma de realização específica. Esta divulgação pretende ser lida holisticamente, de modo que quaisquer características ou elementos separáveis da invenção divulgada, em qualquer um de seus vários aspectos e formas de realização, sejam vistos como pretendidos como combináveis, a menos que o contexto indique claramente o contrário. Outros aspectos e vantagens da presente invenção serão evidentes a partir do seguinte.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0057] A fim de proporcionar uma compreensão das formas de realização da invenção, é feita referência aos desenhos anexos, que não são necessariamente desenhados em escala, e nos quais os números de referência se referem a componentes de formas de realização exemplificativos da invenção. Os desenhos são apenas exemplificativos e não devem ser interpretados como limitativos da invenção.

[0058] A Figura 1 é uma vista em perspectiva de um substrato do tipo favo de mel que pode compreender um artigo catalítico de TWC de acordo com a presente invenção.

[0059] A Figura 2 é uma vista em seção transversal ampliada em relação à Figura 1 e tomada ao longo de um plano paralelo às faces de extremidade do substrato da Figura 1 representando um substrato de fluxo de passagem monolítico, que mostra uma vista ampliada de uma pluralidade das passagens de fluxo de gás mostradas na Figura 1.

[0060] A Figura 3 é uma vista em corte de uma seção ampliada

em relação à Figura 1, em que o substrato do tipo favo de mel na Figura 1 representa um substrato monolítico de filtro de fluxo de parede.

[0061] A Figura 4 mostra uma vista em corte transversal de uma forma de realização de um artigo catalítico zonado da presente invenção.

[0062] A Figura 5 mostra uma série de artigos catalíticos diferentes em uma configuração em camadas e/ ou em zonas.

[0063] A Figura 6 é um gráfico de barras que mostra T_{50} para o HC light-off da catalisadores contendo amostra em pó de Pd envelhecidos com e sem fósforo (P) a 950 °C e 1050 °C, respectivamente.

[0064] A Figura 7 é uma série de gráficos que mostram as curvas de light-off de NOx em catalisadores contendo amostra de pó de Rh envelhecidos com e sem fósforo (P) a 950 °C e 1050 °C, respectivamente.

[0065] A Figura 8 é um gráfico de linhas que mostra os perfis de redução programada da temperatura de hidrogênio (H₂-TPR) de catalisadores de Pd e Rh (envelhecidos em 950 °C sob condição pobre-rica na presença de 10% de vapor durante 5 h).

[0066] A Figura 9 mostra uma série de projetos de catalisadores diferentes (isto é, catalisador 1 (Cat. # 1), catalisador 2 (Cat. # 2) e catalisador 3 (Cat. # 3)) em uma configuração em camadas.

[0067] A Figura 10 é um gráfico de linhas que mostra os resultados do teste FTP-72 em um reator GVS para a emissão cumulativa de CO de núcleos (1,0" x 1,5", 600/4) com o catalisador 1 (Cat. # 1-T), catalisador 2 (Cat. # 2-T) e catalisador 3 (Cat. # 3-T) envelhecido na ausência de fósforo e núcleos com catalisador 1 (Cat. # 1-T + P), catalisador 2 (Cat. # 2-T + P) e catalisador 3 (Cat. # 3-T + P) envelhecido na presença de fósforo.

[0068] A Figura 11 é um gráfico de linhas que mostra os resultados do teste FTP-72 em um reator GVS para emissão cumulativa de HC de vários artigos catalíticos envelhecidos na presença e na ausência de

fósforo.

[0069] A Figura 12 é um gráfico de linhas que mostra resultados do teste FTP-72 em um reator de GVS para emissão cumulativa de NOx de vários artigos catalíticos envelhecidos na presença e ausência de fósforo.

[0070] A Figura 13 é um gráfico de linhas que mostra os resultados do teste FTP-75 em um motor para emissão de CO de vários artigos catalíticos envelhecidos na presença e na ausência de fósforo (teste de catalisador de acoplamento simples 1 (CC1)).

[0071] A Figura 14 é um gráfico de linhas que mostra os resultados do teste FTP-75 em um motor para emissão de HC de vários artigos catalíticos envelhecidos na presença e ausência de fósforo (teste de catalisador de acoplamento único 1 (CC1)).

[0072] A Figura 15 é um gráfico de linhas que mostra os resultados do teste FTP-75 em um motor para emissão de NOx de vários catalisadores de partes integrais envelhecidos na presença e ausência de fósforo (teste de catalisador de acoplamento simples 1 (CC1)).

[0073] A Figura 16 é um gráfico de linhas que mostra os resultados do teste FTP-75 em um veículo para emissão de CO de vários catalisadores de partes integrais envelhecidos na presença e ausência de fósforo (teste do sistema de catalisador CC1 + CC2).

[0074] A Figura 17 é um gráfico de linhas que mostra resultados do teste FTP-75 em um veículo para emissão de HC em vários catalisadores de parte integral envelhecidos na presença e ausência de fósforo (teste do sistema de catalisador CC1 + CC2).

[0075] A Figura 18 é um gráfico de linhas que mostra resultados do teste FTP-75 em um veículo para as emissões de NOx para vários catalisadores de parte integral envelhecidos na presença e ausência de fósforo (teste do sistema de catalisador CC1 + CC2).

DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0076] A presente invenção será agora descrita mais detalhadamente daqui em diante. Esta invenção pode, no entanto, ser realizada de várias formas diferentes e não deve ser interpretada como limitada às formas de realização aqui estabelecidas; em vez disso, essas formas de realização são fornecidas para que esta divulgação seja minuciosa e completa e transmita totalmente o escopo da invenção aos técnicos no assunto. Conforme usado neste relatório descriptivo e reivindicações, as formas singulares "um", "uma" e "o/a" incluem referentes plurais, a menos que o contexto indique claramente o contrário.

[0077] A invenção atual refere-se a uma composição catalítica e um artigo catalítico de conversão por três vias (TWC) incorporando uma tal composição com resistência aumentada ao fósforo. O artigo catalítico de TWC da invenção compreende um material catalítico sobre um substrato, em que o material catalítico compreende uma primeira camada disposta sobre o substrato e uma segunda camada disposta sobre a primeira camada. A primeira camada pode compreender qualquer composição catalisadora conhecida na técnica para a conversão de um ou mais poluentes selecionados a partir de HC, CO e NO_x. Para exemplos de composições de catalisador para a primeira camada, consulte Pat. US No. 6,764,665 de Deeba et al., que é aqui incorporado por referência em sua totalidade. Por exemplo, em algumas formas de realização, a primeira camada compreende um composição catalisadora contendo PGM, em que um componente PGM (por exemplo, Pd) é impregnado sobre um material de suporte (por exemplo, um material de óxido de metal refratário e/ ou um componente de armazenagem de oxigênio).

[0078] A segunda camada de material catalítico é uma composição catalisadora contendo ródio. A composição catalisadora contendo ródio inclui um material de captura de fósforo e um componente de ródio, em que o componente

de ródio é impregnado sobre um material de suporte resistente ao fósforo. O material de suporte resistente ao fósforo compreende um material de suporte à base de zircônia (por exemplo, lantana-zircônia), que exibe maior resistência ao envenenamento por fósforo quando exposto a uma corrente de gás de exaustão com espécies contendo fósforo, como PO_x . O material de captura de fósforo compreende um componente de metal alcalino-terroso (por exemplo, BaO) que é suportado sobre um óxido de metal (por exemplo, alumina) ou está na forma de um compósito com um óxido de metal. O objetivo da captura de fósforo é para remover permanentemente espécies contendo fósforo do gás de exaustão do motor por ligar de forma irreversível tais espécies contendo fósforo, reduzindo desse modo o envenenamento do catalisador.

[0079] Como usado aqui, o termo “catalisador” ou “composição catalisadora” refere-se a um material que promove uma reação.

[0080] Conforme usado neste documento, os termos “a montante” e “a jusante” se referem a direções relativas de acordo com o fluxo de uma corrente de gás de exaustão de um motor em direção a um escapamento, com o motor em um local a montante e o escapamento e quaisquer artigos de redução de poluição, como como filtros e catalisadores a jusante do motor.

[0081] Como usado aqui, o termo “corrente” refere-se amplamente a qualquer combinação de gás fluente que pode conter material particulado sólido ou líquido. O termo “corrente de gás” ou “corrente de gás de exaustão” significa uma corrente de constituintes gasosos, como o gás de exaustão de um motor de combustão, que pode conter componentes não gasosos arrastados, como gotículas líquidas, partículas sólidas e similares. A corrente de gás de exaustão de um motor de combustão tipicamente compreende ainda produtos de combustão (CO_2 e H_2O), produtos de combustão incompleta (monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC)), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado combustível e/ ou carbonáceo (fuligem) e oxigênio e nitrogênio não

reagidos.

[0082] Como usado aqui, o termo “substrato” refere-se ao material monolítico sobre o qual a composição do catalisador é colocada.

[0083] Como usado aqui, o termo “suporte” refere-se a qualquer material de alta área superficial, geralmente um material de óxido de metal, sobre o qual um metal precioso catalítico é aplicado.

[0084] Como usado aqui, o termo “washcoat” tem seu significado usual na arte de um revestimento fino e aderente de um material catalítico ou outro aplicado a um material de substrato, como um membro transportador do tipo favo de mel, que é suficientemente poroso para permitir que o passagem da corrente de gás a ser tratada. Um washcoat é formado pela preparação de uma pasta contendo um certo conteúdo sólido (por exemplo, 30% a 90% em peso) de partículas em um veículo líquido, que é então revestido sobre um substrato e seco para fornecer uma camada de washcoat.

[0085] Conforme usado aqui, o termo “artigo catalítico” refere-se a um elemento que é usado para promover a reação desejada. Por exemplo, um artigo catalítico pode compreender um washcoat contendo composições catalíticas em um substrato.

[0086] Como usado aqui, “impregnado” ou “impregnação” refere-se à permeação do material catalítico na estrutura porosa do material de suporte.

[0087] O termo “redução” significa uma diminuição na quantidade, causada por qualquer meio.

MATERIAL CATALÍTICO

[0088] O material catalítico da invenção inclui duas composições catalíticas, que podem ser dispostas sobre um substrato em uma configuração em camadas para gerar um artigo catalítico de TWC. Por exemplo, um artigo catalítico da invenção geralmente inclui de uma primeira camada disposta diretamente sobre o substrato e uma segunda camada disposta em cima da

primeira camada. A primeira camada do material catalítico pode conter qualquer composição catalisadora conhecida na técnica para a conversão de HC, CO e/ ou NO_x (aqui referida como “a composição catalisadora contendo metal do grupo da platina (PGM)”), e a composição catalisadora da segunda camada contém um ou mais componentes catalíticos com propriedades resistentes ao fósforo (aqui referidos como a “composição catalisadora contendo ródio”) como descrito mais detalhadamente aqui abaixo.

COMPOSIÇÃO CATALISADORA CONTENDO RÓDIO

[0089] A composição catalisadora contendo ródio compreende pelo menos um componente de ródio e um material de captura de fósforo. O componente de ródio é selecionado a partir de metal de ródio, óxidos de ródio e combinações dos mesmos. Em algumas formas de realização, o componente de ródio é impregnado sobre um material de suporte resistente ao fósforo. Um material de suporte resistente ao fósforo, como aqui utilizado, é um material contendo óxido de metal que exibe estabilidade química e física em relação a espécies de fósforo presentes no gás de exaustão do motor. Em algumas formas de realização, o material de suporte resistente ao fósforo é um material de suporte à base de zircônia. Um material de suporte à base de zircônia pode compreender zircônia em uma quantidade que varia de cerca de 50 a cerca de 99% em peso, de cerca de 60 a cerca de 99% em peso, de cerca de 70 a cerca de 99% em peso, de cerca de 80 a cerca de 99 % em peso, ou de cerca de 90 a cerca de 99% em peso. Em algumas formas de realização, o material de suporte à base de zircônia é zircônia modificada com um óxido(s) de um metal alcalino, um semimetal, um metal do Grupo III, e/ ou um metal de transição, por exemplo, La, Mg, Ba, Sr, Zr, Ti, Si, Ce, Mn, Nd, Pr, Sm, Nb, W, Y, Nd, Mo, Fe, Al ou combinações dos mesmos. Em algumas formas de realização, a quantidade de metal alcalino, semimetal, metal do Grupo III e/ ou óxido(s) de metal de transição usado para modificar o material de suporte à base de zircônia pode variar de

cerca de 0,5% a cerca de 50% em peso, com base no quantidade de material à base de zircônia. Exemplos de materiais de suporte à base de zircônia incluem lantana-zircônia, titânia-zircônia, titânia-lantana-zircônia, alumina-zircônia, bária-zircônia, estrontia-zircônia, neodímia-zircônia, praseodímia-zircônia, óxido de tungstênio-zircônia, nióbia-zircônia, ítria-zircônia ou uma combinação dos mesmos. Em algumas formas de realização, o material de suporte resistente ao fósforo é zircônia.

[0090] Em algumas formas de realização, a composição catalisadora contendo ródio compreende dois ou mais componentes de ródio, em que os componentes de ródio podem ser iguais ou diferentes e em que os componentes de ródio estão em materiais de suporte iguais ou diferentes. Tipicamente, um desses componentes de ródio é o descrito acima e o outro componente de ródio pode variar. Por exemplo, em algumas formas de realização, a composição compreende ainda um componente de ródio suportado sobre um material de suporte à base de céria selecionado a partir de céria-zircônia, neodímia-céria-zircônia, lantana-céria-zircônia, praseodímia-céria-zircônia, ítria-céria-zircônia, nióbia-céria-zircônia, estrontia-céria-zircônia e combinações dos mesmos. Em algumas formas de realização, a composição compreende ainda um componente de ródio suportado em um óxido de metal refratário. Conforme usado neste documento, “material de óxido de metal refratário” refere-se a um material de óxido contendo metal exibindo estabilidade química e física em altas temperaturas, como as temperaturas associadas à gasolina ou ao gás de exaustão do motor a gás natural comprimido. Exemplos de materiais de óxido de metal refratário incluem alumina, sílica, zircônia, titânia, céria e misturas físicas ou combinações químicas dos mesmos, incluindo combinações dopadas atomicamente. Em algumas formas de realização, um material de óxido de metal refratário é um material de óxido de metal refratário modificado com um óxido(s) de metal de um metal alcalino, um semimetal e/ ou

um metal de transição, por exemplo, La, Mg, Ba, Sr, Zr, Ti, Si, Ce, Mn, Nd, Pr, Sm, Nb, W, Y, Nd, Mo, Fe ou combinações dos mesmos. Em algumas formas de realização, a quantidade de óxido de metal alcalino, semimetal e/ ou óxido(s) de metal de transição usado para modificar o material de óxido de metal refratário pode variar de cerca de 0,5% a cerca de 50% em peso, com base na quantidade de material de óxido de metal refratário. Em uma ou mais formas de realização, a composição catalisadora contendo ródio compreende dois componentes de ródio em uma proporção em peso de cerca de 0,1: 10 a cerca de 10: 0,1 com base no peso total dos componentes de ródio. Combinações exemplificativas de materiais de óxido de metal refratário incluem alumina estabilizada com zircônia, zircônia-alumina, céria-zircônia-alumina, lantana-alumina, lantana-zircônia-alumina, lantana-neodímia-alumina e céria-alumina. Em algumas formas de realização específicas, o material de óxido de metal refratário é lantana-alumina. Para composições catalisadoras contendo ródio contendo dois ou mais componentes de ródio, entende-se que o componente de ródio suportado por óxido de metal refratário é diferente do que o componente de ródio suportado por material resistente ao fósforo (por exemplo, como os materiais de suporte são diferentes e, opcionalmente, os componentes específicos de ródio são diferentes).

[0091] Em algumas formas de realização, são utilizados materiais de óxido de metal refratário de alta área superficial, como materiais de suporte de alumina, também referidos como “gama alumina” ou “alumina ativada”, que normalmente exibem uma área superficial BET superior a 60 m²/ g, muitas vezes até cerca de 200 m²/ g ou maior. “Área superficial BET” tem seu significado usual de se referir ao método de Brunauer, Emmett, Teller para determinar a área de superfície por adsorção de N₂. Em uma ou mais formas de realização, a área superficial BET varia de cerca de 100 a cerca de 150 m²/ g. Alumina comercial útil inclui alumina de alta área superficial, como gama-alumina de alta densidade

a granel e gama-alumina de poro grande com densidade a granel baixa ou média.

[0092] A concentração do(s) componente(s) de ródio pode variar, mas será tipicamente de cerca de 0,05% em peso a cerca de 5% em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 3% em peso ou de cerca de 0,5 a 2,5% em peso em relação ao peso dos materiais de suporte nela impregnados. A quantidade de componente de ródio pode variar. Por exemplo, a quantidade do componente de ródio pode ser de cerca de 0,1 a 10% em peso, com base no peso total da composição catalisadora que contém ródio.

[0093] O material de captura de fósforo na composição catalisadora contendo ródio pode ser qualquer material que seja capaz de remover espécies indesejadas de fósforo do gás de exaustão do motor, ligando (por exemplo, permanentemente) as espécies indesejadas que contêm fósforo. Por exemplo, em algumas formas de realização, o material de captura de fósforo é um componente de metal alcalino-terroso suportado em um óxido de metal ou um componente de metal alcalino-terroso na forma de um compósito com um óxido de metal. Como usado aqui, um “componente de metal alcalino-terroso” é um metal alcalino-terroso ou um óxido do mesmo, como magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba), óxidos e misturas dos mesmos. Em algumas formas de realização, o componente de metal alcalino-terroso é o óxido de bário (BaO). A concentração do componente de metal alcalino-terroso presente no material de captura de fósforo pode variar, mas será tipicamente de cerca de 1 a cerca de 50% em peso, de cerca de 1 a cerca de 40% em peso, de cerca de 1 a cerca de 30% em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 20% em peso, com base no peso total do material de captura de fósforo. O óxido de metal associado ao material de captura de fósforo é um óxido de um metal que não seja um metal alcalino-terroso, por exemplo, selecionado a partir de metais de transição, metais do Grupo III, lantanídeos e combinações dos mesmos. Os óxidos metálicos

exemplificativos são alumina, zircônia, titânia, céria ou uma combinação dos mesmos. Em algumas formas de realização, a quantidade do componente de metal alcalino-terroso presente na composição catalisadora contendo ródio pode variar. Por exemplo, a quantidade do componente de metal alcalino-terroso na composição catalisadora contendo ródio pode compreender cerca de 1 a cerca de 60% em peso com base no peso total da composição catalisadora contendo ródio.

[0094] Em algumas formas de realização, a composição catalisadora contendo ródio compreende uma mistura física de um material de captura de fósforo com o componente de ródio impregnado sobre o material de suporte resistente ao fósforo. Em algumas formas de realização, a quantidade de componente de ródio pode variar. Em uma forma de realização específica, a composição catalisadora contendo ródio compreende um material de captura de fósforo compreendendo óxido de bário suportado sobre alumina e um componente de ródio impregnado sobre lantana-zircônia.

COMPOSIÇÃO CATALISADORA CONTENDO METAL DO GRUPO DA PLATINA (PGM)

[0095] A composição catalisadora contendo PGM compreende um componente de metal do grupo platina, em que “componente de metal do grupo platina” ou “componente PGM” refere-se a um metal do grupo da platina ou um óxido do mesmo, como paládio (Pd), platina (Pt), rutênio (Ru), ródio (Rh), ósmio (Os), irídio (Ir), óxidos ou misturas dos mesmos. Em algumas formas de realização, o componente de metal do grupo da platina é paládio (Pd). Em algumas formas de realização, o componente PGM é impregnado sobre um material de suporte poroso selecionado a partir de um material de óxido de metal refratário, um componente de armazenamento de oxigênio, e combinação dos mesmos. Em algumas formas de realização, pelo menos uma porção do material de suporte é um material de óxido de metal refratário. Em algumas formas de realização, pelo menos uma porção do material de suporte é um componente de

armazenamento de oxigênio (OSC). Tal como aqui utilizado, “OSC” refere-se a um componente de armazenagem de oxigênio que apresenta uma capacidade de armazenagem de oxigênio e muitas vezes é uma entidade que tenha estados de oxidação multivalentes e pode reagirativamente com oxidantes, tais como oxigênio (O_2) ou de monóxido de nitrogênio (NO_2) sob condições oxidantes, ou reage com redutores, tais como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), ou hidrogênio (H_2), sob condições de redução. Certos OSCs exemplificativos são óxidos de metais de terras raras, que são óxidos das séries de escândio, ítrio e/ ou lantâncio definidos na Tabela Periódica de Elementos. Exemplos de componentes de armazenamento de oxigênio adequados incluem céria e praseodímia e combinações dos mesmos.

[0096] Em algumas formas de realização, o componente de armazenamento de oxigênio compreende céria. Em algumas formas de realização, o OSC compreende céria em combinação com um ou mais outros materiais, incluindo, por exemplo, zircônio (Zr), titânio (Ta), lantâncio (La), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), nióbio (Nb), ítrio (Y), níquel (Ni), manganês (Mn), ferro (Fe), cobre (Cu), prata (Ag), ouro (Au), samário (Sm), gadolínio (Gd) e combinações compreendendo pelo menos um dos metais anteriores. Vários óxidos (por exemplo, o metal em combinação com oxigênio (O)) também pode ser utilizado, incluindo, por exemplo, óxido de zircônio (ZrO_2), titania (TiO_2), praseodímia (Pr_6O_{11}), ítria (Y_2O_3), neodímia (Nd_2O_3), lantana (La_2O_3), óxido de gadolínio (Gd_2O_3) ou misturas compreendendo pelo menos um dos itens anteriores.

[0097] Tais combinações podem ser referidas como compósitos de óxidos mistos. Por exemplo, um “composto de céria-zircônia” significa um composto que compreende céria e zircônia, sem especificar a quantidade de qualquer componente. Compósitos de céria-zircônia adequados incluem, mas não estão limitados a, compósitos com um teor de céria variando de cerca de

5% a cerca de 95%, preferencialmente de cerca de 5% a cerca de 75%, mais preferencialmente de cerca de 10% a cerca de 70% em peso do compósito de céria-zircônia total (por exemplo, pelo menos cerca de 5%, pelo menos cerca de 15%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90% ou pelo menos cerca de 95% do teor de céria com um limite superior de 100%).

[0098] A concentração do componente PGM (por exemplo, Pd) pode variar, mas será tipicamente de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso em relação ao peso do material de suporte impregnado nele. A quantidade do componente PGM (por exemplo, Pd) na composição catalisadora que contém o componente PGM pode variar. Por exemplo, a quantidade do componente PGM na composição catalisadora contendo PGM pode compreender cerca de 0,1 a cerca de 10% em peso com base no peso total da composição catalisadora contendo o componente PGM. Em algumas formas de realização, a composição catalisadora contendo PGM compreende ainda um óxido de metal selecionado a partir de óxido de bário, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de estrôncio, óxido de lantânio, óxido de cério, óxido de zircônia, óxido de manganês, óxido de cobre, óxido de ferro, óxido de praseodímio, óxido de ítrio, óxido de neodímio e combinações dos mesmos. A quantidade de óxido de metal pode variar, mas será tipicamente de cerca de 1% em peso a cerca de 20% em peso. Em algumas formas de realização, o óxido de metal é fisicamente misturado com o material de suporte impregnado de componente PGM presente na composição catalisadora contendo PGM.

ARTIGO CATALÍTICO

[0099] De acordo com um ou mais formas de realização, o substrato do artigo catalítico da invenção pode ser construído de qualquer material normalmente utilizado para preparar catalisadores de automóveis e compreendem, tipicamente, uma estrutura monolítica em favo de mel de metal

ou cerâmica. O substrato fornece, tipicamente, uma pluralidade de superfícies de parede sobre as quais washcoats compreendendo as composições catalisadoras aqui descritas são aplicados e se aderem, atuando assim como um veículo para as composições catalisadoras.

[00100] Substratos metálicos exemplificativos incluem metais resistentes ao calor e ligas metálicas, como titânio e aço inoxidável, bem como outras ligas nas quais o ferro é um componente substancial ou principal. Essas ligas podem conter um ou mais de níquel, cromo e/ ou alumínio, e a quantidade total desses metais pode vantajosamente compreender pelo menos 15% em peso da liga, por exemplo, 10 a 25% em peso de cromo, 3 a 8% em peso de alumínio e até 20% em peso de níquel. As ligas também podem conter pequenas quantidades ou vestígios de um ou mais outros metais, como manganês, cobre, vanádio, titânio e similares. A superfície do substrato metálico pode ser oxidada a altas temperaturas, por exemplo, 1000 °C ou mais, para formar uma camada de óxido na superfície do substrato, melhorando a resistência à corrosão da liga e facilitando a adesão da camada de washcoat à superfície de metal.

[00101] Os materiais cerâmicos usados para construir o substrato podem incluir qualquer material refratário adequado, por exemplo, cordierita, mulita, cordierita- α alumina, nitreto de silício, zircão mulita, spodumeno, alumina-sílica magnésia, silicato de zircão, silimanita, silicatos de magnésio, zircão, petalita, α alumina, aluminossilicatos e similares.

[00102] Qualquer substrato adequado pode ser empregado, como um substrato de fluxo de passagem monolítico com uma pluralidade de passagens de fluxo de gás paralelas finas que se estendem de uma entrada para uma face de saída do substrato, de modo que as passagens sejam abertas ao fluxo de fluido. As passagens, que são essencialmente caminhos retos da entrada até a saída, são definidas por paredes nas quais o material catalítico é revestido como um washcoat, de modo que os gases que fluem através das

passagens entrem em contato com o material catalítico. As passagens de fluxo do substrato monolítico são canais de paredes finas que podem ter qualquer forma de seção transversal adequada, como trapezoidal, retangular, quadrada, sinusoidal, hexagonal, oval, circular e afins. Tais estruturas podem conter de cerca de 60 a cerca de 1200 ou mais aberturas de entrada de gás (isto é, “células”) por polegada quadrada de seção transversal (cpsi), mais usualmente de cerca de 300 a 600 cpsi. A espessura da parede de substratos de fluxo de passagem pode variar, com um intervalo típico variando entre 0,002 e 0,1 polegadas. Um substrato de fluxo de passagem representativo disponível comercialmente é um substrato de cordierita com 400 cpsi e uma espessura de parede de 6 mil ou 600 cpsi e uma espessura de parede de 4 mil. No entanto, será entendido que a invenção não se limita a um tipo, material ou geometria de substrato específico.

[00103] Em formas de realização alternativas, o substrato pode ser um substrato de fluxo de parede, em que cada passagem é bloqueada em uma extremidade do corpo do substrato com um plug não poroso, com passagens alternativas bloqueadas em faces terminais opostas. Isso requer que o gás flua através das paredes porosas do substrato de fluxo de parede para atingir a saída. Tais substratos monolíticos podem conter até cerca de 700 ou mais cpsi, como cerca de 100 a 400 cpsi e mais tipicamente cerca de 200 a cerca de 300 cpsi. A forma da seção transversal das células pode variar conforme descrito acima. Os substratos de fluxo de parede geralmente têm uma espessura de parede entre 0,002 e 0,1 polegadas. Um substrato de fluxo de parede representativo disponível comercialmente é construído a partir de uma cordierita porosa, um exemplo da qual tem 200 cpsi e espessura de parede de 10 mil ou 300 cpsi com espessura de parede de 8 mil e porosidade da parede entre 45 a 65%. Outros materiais cerâmicos, como titanato de alumínio, carboneto de silício e nitreto de silicone, também são utilizados como substratos de filtro de fluxo de

parede. No entanto, será entendido que a invenção não está limitada a um tipo, material ou geometria de substrato específico. Observe que onde o substrato é um substrato de fluxo de parede, a composição catalisadora pode permear a estrutura dos poros das paredes porosas (isto é, ocluir parcial ou totalmente as aberturas dos poros), além de ser disposta na superfície das paredes.

[00104] As Figuras 1 e 2 ilustram um substrato exemplificativo (2) na forma de um substrato de fluxo de passagem revestido com as composições de washcoat como aqui descritas. Com referência à Figura 1, o substrato exemplificativo (2) tem uma forma cilíndrica e uma superfície externa cilíndrica (4), uma face de extremidade a montante (6) e uma face de extremidade a jusante correspondente (8), que é idêntica à face de extremidade (6). O substrato (2) tem uma pluralidade de passagens de fluxo de gás paralelas finas (10) formadas no mesmo. Como visto na Figura 2, o fluxo de passagens (10) são formados por paredes (12) e se estendem através do substrato (2) a partir de face de extremidade a montante (6) para a face de extremidade a jusante (8), as passagens (10) sendo desobstruídas, de modo a permitir o fluxo de um fluido, por exemplo, uma corrente de gás, longitudinalmente através do substrato (2) através das passagens de fluxo de gás (10) do mesmo. Como mais facilmente visto na Figura 2, as paredes (12) são tão dimensionadas e configuradas que as passagens de fluxo de gás (10) têm uma forma poligonal substancialmente regular. Como mostrado, as composições de washcoat podem ser aplicadas em múltiplas camadas distintas, se desejado. Na forma de realização ilustrada, os washcoats consistem em uma primeira camada de washcoat discreta (14) aderida às paredes (12) do membro do substrato e uma segunda camada de washcoat discreta (16) revestida sobre a primeira camada de washcoat (14). A presente invenção pode ser praticada com uma ou mais (por exemplo, 2, 3 ou 4) camadas de washcoat e não está limitada à forma de realização ilustrada de duas camadas.

[00105] Por exemplo, em uma forma de realização, um artigo catalítico compreende um material catalítico com várias camadas, em que cada camada tem uma composição diferente. A ordem das camadas do material catalítico pode ter um impacto significativo na atividade catalítica do artigo catalítico. Por exemplo, em algumas formas de realização, a primeira camada (por exemplo, a camada (14) da Figura 2) compreende uma composição catalisadora contendo PGM tal como aqui revelada e a segunda camada (por exemplo, a camada (16) da Figura 2) compreende uma composição catalisadora contendo ródio como aqui divulgada.

[00106] De acordo com a presente divulgação, a ordem das camadas é particularmente relevante. Como a (primeira) camada interna é menos exposta aos gases de exaustão do motor (incluindo as espécies que contêm fósforo) do que a (segunda) camada externa, é importante que a segunda camada compreenda uma composição mais resistente ao fósforo. Como tal, a (segunda) camada externa geralmente compreende a composição catalisadora contendo ródio (incluindo materiais resistentes ao fósforo). O material de captura de fósforo nesta camada externa protege a composição catalisadora de desativação por espécies contendo fósforo por ligação das espécies contendo fósforo que de outra forma se ligam ao catalisador (por exemplo, resultante no envenenamento do catalisador). O material de suporte resistente ao fósforo nesta camada externa fornece estabilidade adicional para as espécies contendo fósforo, por exemplo, através da redução/ prevenção de sinterização de ródio.

[00107] A Figura 3 ilustra um substrato exemplificativo (2) na forma de um substrato de filtro de fluxo de parede revestido com uma composição de washcoat como aqui descrita. Como visto na Figura 3, o substrato exemplificativo (2) tem uma pluralidade de passagens (52). As passagens são tubularmente fechadas pelas paredes internas (53) do substrato

do filtro. O substrato tem uma extremidade de entrada (54) e uma extremidade de saída (56). Passagens alternativas são plugadas na extremidade de entrada com plugues de entrada (58) e na extremidade de saída com plugues de saída (60) para formar padrões de tabuleiro de damas opostos na entrada (54) e na saída (56). Uma corrente de gás (62) entra através da entrada de canal desplugada (64), é parada pelo plugue de saída (60) e difunde-se através das paredes do canal (53) (que são porosas) para o lado de saída (66). O gás não pode passar de volta para o lado da entrada das paredes por causa dos plugues de entrada (58). O filtro de fluxo de parede porosa utilizado nesta invenção é catalisado de forma que a parede do referido elemento tem sobre o mesmo ou contém sobre o mesmo um ou mais materiais catalíticos. Os materiais catalíticos podem estar presentes apenas no lado de entrada da parede do elemento, apenas no lado de saída, nos lados de entrada e de saída, ou na própria parede pode consistir em todo ou em parte do material catalítico. Esta invenção inclui o uso de uma ou mais camadas de material catalítico nas paredes de entrada e/ ou saída do elemento.

[00108] Em algumas formas de realização, o substrato pode ser revestido com pelo menos duas camadas contidas em pastas de washcoat separadas, em que pelo menos uma camada está em uma configuração axialmente zonada. Por exemplo, o mesmo substrato pode ser revestido com uma única pasta de washcoat de uma camada e duas pastas de washcoat diferentes de outra camada, em que cada pasta de washcoat é diferente. Isso pode ser mais facilmente entendido por referência a Figura 4, que mostra uma forma de realização na qual a primeira camada compreende uma zona de washcoat (28) localizada ao longo de todo o comprimento do substrato (22) e uma segunda camada compreendendo duas zonas de washcoat (24 e 26) localizadas lado a lado ao longo do comprimento do substrato (22) no topo da zona de washcoat (28). A zona de washcoat (24) de formas de realização

específicas se estende da extremidade de entrada (25) do substrato (22) ao intervalo de cerca de 5% a cerca de 95%, cerca de 10 a cerca de 80%, cerca de 15 a cerca de 75% ou cerca de 20 a cerca de 60% do comprimento do substrato (22). A zona de washcoat (26) se estende da saída (27) do substrato (22) de cerca de 5% a cerca de 95%, cerca de 10 a cerca de 80%, cerca de 15 a cerca de 75% ou cerca de 20 a cerca de 60% do comprimento axial total do substrato (22).

[00109] Por exemplo, composições de catalisador único (por exemplo, a composição catalisadora contendo PGM e/ ou a composição catalisadora contendo ródio) podem ser separadas em seus componentes individuais, embora a descrição acima se concentre nessas composições em sua totalidade. Diferentes pastas de washcoat destes componentes individuais podem ser preparados e aplicados sobre o mesmo substrato em uma configuração por zonas. Em algumas formas de realização, as componentes da composição catalisadora contendo ródio (por exemplo, material de captura de fósforo e o componente de ródio impregnado sobre um suporte resistente ao fósforo) são divididos em zonas na mesma camada. Por exemplo, voltando à Figura 4, a zona de washcoat (24) pode representar o material de captura de fósforo, estendendo-se da extremidade de entrada (25) do substrato através da faixa de cerca de 5% a cerca de 95% do comprimento do substrato (22). Portanto, a zona de washcoat (26) compreendendo o componente de ródio está localizada lado a lado à zona (24) que se estende a partir da saída (27) do substrato (22).

[00110] Em outro exemplo, a composição catalisadora contendo ródio compreende dois componentes diferentes de ródio e um material de captura de fósforo. Referindo-se de volta à Figura 4, a zona de washcoat (24) representa um primeiro componente de ródio misturado com um material de captura de fósforo, estendendo-se da extremidade de entrada (25) do substrato

ao intervalo de cerca de 5% a cerca de 95% do comprimento do substrato (22). Portanto, a zona de washcoat (26) compreendendo o segundo componente de ródio está localizada lado a lado à zona (24) que se estende desde a saída (27) do substrato (22). Ver Figura 5 para formas de realização específicas de artigos catalíticos em camadas e em zonas.

[00111] Ao descrever a quantidade de washcoat ou componentes de metal catalítico ou outros componentes da composição, é conveniente usar unidades de peso do componente por unidade de volume de substrato de catalisador. Portanto, as unidades, gramas por polegada cúbica ("g/in³") e gramas por pé cúbico ("g/pé³") são usadas aqui para significar o peso de um componente por volume do substrato, incluindo o volume de espaços vazios do substrato. Outras unidades de peso por volume, como g/ L, também são usadas algumas vezes. A carga total do artigo catalítico (isto é, componente PGM impregnado sobre um primeiro suporte e componente de ródio impregnado sobre um material de suporte resistente ao fósforo) no substrato catalisador é tipicamente de cerca de 0,5 a cerca de 6 g/in³, mais tipicamente de cerca de 1 a cerca de 5 g/in³, ou de cerca de 1 a cerca de 3,5 g/in³. A carga total do metal ativo sem material de suporte (por exemplo, componente PGM e/ou componente de ródio) está tipicamente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 200 g/pé³, de cerca de 0,1 a cerca de 100 g/pé³, cerca de 1 a cerca de 50 g/pé³, de cerca de 1 a cerca de 30 g/pé³, ou de cerca de 5 a cerca de 25 g/pé³ para cada camada. Note-se que esses pesos por unidade de volume são tipicamente calculados pesando o substrato do catalisador antes e depois do tratamento com a composição correspondente do washcoat do catalisador, e como o processo de tratamento envolve a secagem e a calcinação do substrato do catalisador em alta temperatura, esses pesos representam um revestimento de catalisador essencialmente isento de solvente, pois essencialmente toda a água da pasta de washcoat foi removida.

MÉTODO PARA FABRICAR A COMPOSIÇÃO CATALISADORA

[00112] Preparação dos materiais de suporte impregnados de PGM (por exemplo, suporte de óxido de metal refratário e/ ou componente de armazenamento de oxigênio) da composição catalisadora contendo PGM e os materiais de suporte impregnados de ródio (por exemplo, suporte de óxido de metal refratário e/ ou suporte à base de zircônia) da composição catalisadora contendo ródio compreende tipicamente impregnar o material de suporte na forma de partículas com uma solução de metal ativa, como uma solução precursora de paládio e/ ou ródio, respectivamente. O metal ativo (por exemplo, paládio e/ ou ródio) pode ser impregnado nas mesmas partículas de suporte ou partículas de suporte separadas utilizando uma técnica de umidade incipiente. As técnicas de impregnação de umidade incipiente, também chamadas de impregnação capilar ou impregnação a seco são normalmente utilizadas para a síntese de materiais heterogêneos, ou seja, catalisadores. Tipicamente, um precursor de metal é dissolvido em uma solução aquosa ou orgânica e, em seguida, a solução contendo metal é adicionada a um suporte de catalisador contendo o mesmo volume de poro que o volume da solução que foi adicionada. A ação capilar processa a solução nos poros do suporte. A solução adicionada em excesso do volume do poro de suporte faz com que o transporte da solução mude de um processo de ação capilar para um processo de difusão, que é muito mais lento. O catalisador pode então ser seco e calcinado para remover os componentes voláteis dentro da solução, depositando o metal na superfície do suporte do catalisador. O perfil de concentração do material impregnado depende das condições de transferência de massa dentro dos poros durante a impregnação e secagem.

[00113] As partículas de suporte são tipicamente secas o suficiente para absorver substancialmente toda a solução para formar um sólido úmido. Soluções aquosas de compostos solúveis em água ou complexos do

metal ativo são normalmente utilizados, como cloreto de ródio, nitrato de ródio (por exemplo, Ru(NO)₃ e seus sais), acetato de ródio ou combinações dos mesmos em que o ródio é o metal ativo e o nitrato de paládio, tetra amina de paládio, acetato de paládio ou combinações dos mesmos em que o paládio é o metal ativo.

[00114] Após o tratamento das partículas de suporte com a solução de metal ativa, as partículas são secas, como por tratamento térmico das partículas em temperatura elevada (por exemplo, 100 a 150 °C) por um período de tempo (por exemplo, 1 a 3 horas) e depois calcinadas para converter o metal ativo em uma forma mais cataliticamente ativa. Um exemplo de processo de calcinação envolve tratamento térmico no ar a uma temperatura de cerca de 400 a 550 °C por 10 minutos a 3 horas. O processo acima pode ser repetido conforme necessário para atingir o nível desejado de impregnação de metal ativo.

[00115] Em algumas formas de realização, o material de suporte impregnado com PGM é misturado com outros componentes dessa composição, como divulgado em detalhes acima. Em algumas formas de realização, o material de suporte impregnado com ródio é misturado com um material de captura de fósforo (por exemplo, um componente de metal alcalino-terroso suportado sobre um óxido de metal ou é um compósito com um óxido de metal).

PROCESSO DE REVESTIMENTO DO SUBSTRATO

[00116] As composições de catalisador acima mencionadas são tipicamente preparadas na forma de partículas de catalisador como observado acima. Essas partículas de catalisador podem ser misturadas com água para formar uma pasta para fins de revestimento de um substrato catalisador, como um substrato do tipo favo de mel.

[00117] Além das partículas de catalisador, a pasta pode

opcionalmente conter um aglutinantes sob a forma de alumina, de sílica, zircônio acetato, zircônio coloidal, ou hidróxido de zircônio, espessantes associativos, e/ ou agentes tensoativos (incluindo tensoativos aniónicos, catiônicos, não-iônico ou anfotéricos). Outros aglutinantes exemplificativos incluem bohemita, gama-alumina ou delta/ teta alumina, bem como sílica sol. Quando presente, o aglutinante é normalmente usado em uma quantidade de cerca de 1 a 5% em peso da carga total do washcoat. A adição de espécies ácidas ou básicas à pasta pode ser realizada para ajustar o pH de acordo. Por exemplo, em algumas formas de realização, o pH da pasta é ajustado pela adição de hidróxido de amônio, ácido nítrico aquoso ou ácido acético. Um pH típico tocou e para a pasta é de cerca de 3 a 12.

[00118] A pasta pode ser moída para reduzir o tamanho das partículas e melhorar a mistura de partículas. A moagem pode ser realizada em um moinho de bolas, moinho contínuo ou outro equipamento similar, e o teor de sólidos da pasta pode ser, por exemplo, cerca de 20 a 60% em peso, mais particularmente cerca de 20 a 40% em peso. Em uma forma de realização, a pasta pós-moagem é caracterizada por um tamanho de partícula D90 de cerca de 10 a cerca de 40 micrões, preferencialmente 10 a cerca de 30 micrões, mais preferencialmente cerca de 10 a cerca de 15 micrões. O D90 é determinado usando um analisador de tamanho de partícula dedicado. O equipamento empregado neste exemplo usa a difração a laser para medir o tamanho das partículas em pasta de pequeno volume. O D90, normalmente com unidades de micrões, significa que 90% das partículas em número têm um diâmetro menor que esse valor.

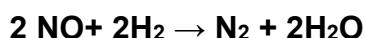
[00119] A pasta é revestida no substrato do catalisador usando qualquer técnica de washcoat conhecida na técnica. Em uma forma de realização, o substrato catalisador é mergulhado uma ou mais vezes na pasta ou de outro modo revestido com a pasta. Posteriormente, o substrato revestido

é seco a uma temperatura elevada (por exemplo, 100 a 150 °C) por um período de tempo (por exemplo, 10 min a 3 horas) e depois calcinado por aquecimento, por exemplo, a 400 a 600 °C, normalmente por cerca de 10 minutos a cerca de 3 horas. Após a secagem e a calcinação, a camada final de revestimento do washcoat pode ser vista como essencialmente livre de solventes.

[00120] Após a calcinação, a carga do catalisador obtida pela técnica de washcoat descrita acima pode ser determinada através do cálculo da diferença de pesos revestidos e não revestidos do substrato. Como será evidente para os técnicos no assunto, a carga do catalisador pode ser modificada alterando a reologia da pasta. Além disso, o processo de revestimento/ secagem/ calcinação para gerar um washcoat pode ser repetido conforme necessário para construir o revestimento no nível ou espessura de carga desejada, significando que mais de um washcoat pode ser aplicado. As composições catalisadoras podem ser aplicadas em múltiplas camadas, com cada camada tendo uma composição diferente como explicado acima (por exemplo, camadas (14 e 16) da Figura 2).

MÉTODO DE CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO (HC), MONÓXIDO DE CARBONO (CO)
E ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NOx)

[00121] Em geral, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio presentes na corrente de gás de exaustão de um motor a gasolina ou a diesel podem ser convertidos em dióxido de carbono, nitrogênio e água de acordo com as equações mostradas abaixo:



[00122] Tipicamente, os hidrocarbonetos presentes em uma

corrente de gás de exaustão do motor compreendem hidrocarbonetos C₁-C₆, (por exemplo, hidrocarbonetos inferiores), embora hidrocarbonetos superiores (superiores a C₆) possam também ser detectados.

[00123] Os aspectos da presente invenção são direcionados para um método para converter pelo menos parcialmente HC, CO e NOx em uma corrente de gás de exaustão; compreendendo o contato da corrente de gás com um artigo catalítico, tal como aqui descrito. Em alguma forma de realização, o artigo catalítico converte hidrocarbonetos em dióxido de carbono e água. Em algumas formas de realização, o artigo catalítico converte pelo menos cerca de 60%, ou pelo menos cerca de 70%, ou pelo menos cerca de 75%, ou pelo menos cerca de 80%, ou pelo menos cerca de 90%, ou pelo menos cerca de 95% da quantidade de hidrocarbonetos presentes na corrente de gás de exaustão antes do contato com o artigo catalítico.

[00124] Em alguma forma de realização, o artigo catalítico converte monóxido de carbono em dióxido de carbono. Em algumas formas de realização, o artigo catalítico converte pelo menos cerca de 60% ou pelo menos cerca de 70% ou pelo menos cerca de 75% ou pelo menos cerca de 80% ou pelo menos cerca de 90% ou pelo menos cerca de 95% da quantidade de monóxido de carbono presente na corrente de gás de exaustão antes do contato com o artigo catalítico. Em alguma forma de realização, o artigo catalítico converte óxidos de nitrogênio em nitrogênio. Em algumas formas de realização, o artigo catalítico converte pelo menos cerca de 60% ou pelo menos cerca de 70% ou pelo menos cerca de 75% ou pelo menos cerca de 80% ou pelo menos cerca de 90% ou pelo menos cerca de 95% da quantidade de óxidos de nitrogênio presentes na corrente de gás de exaustão antes do contato com o artigo catalítico. Em algumas forma de realização, os catalíticos artigo converte pelo menos cerca de 50%, ou pelo menos cerca de 60%, ou pelo menos cerca de 70%, ou pelo menos cerca de 80%, ou pelo menos cerca de 90%, ou pelo menos

cerca de 95% da quantidade total de hidrocarbonetos, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio combinados presentes na corrente de gás de exaustão antes do contato com o artigo catalítico.

SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÕES

[00125] A presente invenção também fornece um sistema de tratamento de efluentes que incorpora o artigo catalítico descrito aqui, tal como um sistema de tratamento de emissão compreendendo geralmente um motor produzindo uma corrente de gás de exaustão e um artigo catalítico da invenção posicionado a jusante do motor em comunicação fluida com a corrente de gás de exaustão. O motor pode ser um motor a gasolina e/ ou motor a gás natural comprimido (CNG) (por exemplo, fontes móveis a gasolina e a gás natural comprimido, tais como automóveis e motocicletas a gasolina ou a CNG) ou pode ser um motor associado com uma fonte estacionária (por exemplo, geradores de eletricidade ou estações de bombeamento). Em algumas formas de realização, o sistema de tratamento de emissão compreende ainda um ou mais componentes catalíticos adicionais. A colocação relativa dos vários componentes catalíticos presentes no sistema de tratamento de emissão pode variar. Por exemplo, o sistema de tratamento pode incluir componentes adicionais, como uma captura de hidrocarbonetos, materiais de oxidação de amônia (AMOx), catalisadores geradores de amônia, um catalisador de redução catalítica seletiva (SCR) e componentes de armazenamento e/ ou captura de NOx (LNTs). A lista anterior de componentes é meramente ilustrativa e não deve ser considerada como limitativa do escopo da invenção.

EXEMPLOS

[00126] Os aspectos da presente invenção são ilustrados mais detalhadamente pelos exemplos a seguir, que são estabelecidos para ilustrar certos aspectos da presente invenção e não devem ser interpretados como limitativos da mesma.

EXEMPLO 1: TRIAGEM DE CATALISADORES EM PÓ

[00127] Um sistema de experimentação de alto rendimento foi usado para a triagem de catalisadores em pó para resistência ao fósforo (P). Os catalisadores em pó de TWC foram preparados impregnando nitrato de Pd ou nitrato de Rh em diferentes suportes e calcinando a 550 °C por 2 h. Os seguintes catalisadores em pó de TWC foram preparados: Pd/ CeO₂-ZrO₂, Pd/ La₂O₃-Al₂O₃, Pd/ La₂O₃-Al₂O₃ + BaO (misturado fisicamente), Pd/ BaO-Al₂O₃, Rh/ Al₂O₃, Rh/ La₂O₃-Al₂O₃, Rh/ ZrO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e Rh/ La₂O₃-ZrO₂. (NH₄)₂HPO₄ (s) foi utilizado como fonte de P e foi bem misturado com os catalisadores em pó contendo Pd e Rh mencionados acima (5% em peso de P alvo), calcinada a 550 °C durante 5 h, e depois envelhecida em 950/1050 °C, em condições pobre-ricas com 10% de vapor. O teste incluiu desempenho de TWC light-off, λ-sweep e medição da função de OSC.

[00128] Como mostrado a partir dos resultados de light-off de HC mostrados na Figura 6, Pd/ CeO₂-ZrO₂ era mais suscetível a envenenamento por P especialmente depois de 950 °C de envelhecimento. Esses resultados sugerem que um Pd/ OSC deve ser colocado sobre a primeira camada (ou seja, camada diretamente disposta sobre o substrato) ao projetar uma estrutura TWC em camadas. Pd/ Al₂O₃ também foi sensível ao envenenamento por P após 950 °C de envelhecimento. No entanto, quando combinado com BaO (Pd/ La₂O₃-Al₂O₃ + BaO, Pd/ BaO-Al₂O₃), nenhum efeito significativo de envenenamento por P foi observado após 950 °C de envelhecimento. A partir dos resultados da λ-sweep (dados não mostrados), não foi observada diferenciação pronunciada da conversão de HC para os diferentes veículos. Considerando o desempenho da light-off, a resistência ao P e o preço do material, a combinação Pd/ La₂O₃-Al₂O₃ + BaO (fisicamente misturada) representa uma composição catalisadora preferida contendo PGM para uma primeira camada em um projeto de catalisador da invenção.

[00129] Analogamente, numerosos catalisadores de Rh suportados sobre diferentes materiais à base de alumina e zircônia base foram envelhecidas com e sem o P a 950 ou 1050 °C e testados para desempenho de NÃO luz-off. Geralmente, todos os componentes de ródio suportados em materiais à base de alumina se deterioraram significativamente com base na sua atividade catalítica da light-off de NOx após o envelhecimento em P a 950/1050 °C (o mesmo para a light-off de CO) (consulte a Figura 7). Em contraste, nenhum efeito de envenenamento por P foi observado para as composições de catalisador Rh/ La_2O_3 - ZrO_2 após o envelhecimento a 950 °C, e até mesmo um efeito de promoção de P no light-off de NOx foi observado nesse catalisador após o envelhecimento a 1050 °C (o mesmo para o light-off de CO). Estes resultados combinados com os resultados da λ -sweep (dados não mostrados) indicam claramente que La_2O_3 - ZrO_2 é um bom candidato para um suporte para o componente de ródio com atividade de light-off de NOx equilibrada e conversão após o envelhecimento por P. Este componente de Rh/ La_2O_3 - ZrO_2 pode ser incorporado em uma composição catalisadora contendo ródio (ou seja, a segunda camada disposta em cima da primeira camada) de um catalisador de TWC que passou por washcoat que tem uma estrutura em camadas.

EXEMPLO 2: CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES EM PÓ ENVELHECIDOS COM E SEM FÓSFORO (P)

[00130] Para entender melhor o efeito de P em diferentes catalisadores de Pd e Rh, vários catalisadores selecionados foram envelhecidos com e sem P. Pd/ La_2O_3 - Al_2O_3 , Pd/ CeO_2 - ZrO_2 e Rh/ La_2O_3 - ZrO_2 foram escolhidos e caracterizados utilizando quimisorção de CO e métodos de H₂-TPR. Para quimisorção de CO, as amostras foram pré-tratadas em He da temperatura ambiente para 150 °C e reduzidas em 4% de H₂/ N₂ de 150 para 400 °C. Posteriormente, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e pulsadas com 10% de CO/ He para ver a quantidade de quimisorção de CO.

Para H₂-TPR, as amostras foram pré-tratadas em 4% de O₂/ He a 500 °C durante 30 min e, em seguida, resfriadas a 50 °C. Depois, as amostras foram reduzidas em 1% de H₂/ N₂ com aumento de temperatura programada até 900 °C, para ver os perfis de consumo de H₂. Como mostrado na Tabela 1, o envelhecimento por P de Pd/ La₂O₃-Al₂O₃ diminuiu a dispersão de Pd suavemente em 30%, o qual foi, possivelmente, uma das razões para a sua resposta suave ao envenenamento por P. No entanto, o P depositado em Pd/ CeO₂-ZrO₂ diminuiu severamente a dispersão de Pd em 90%, o que foi consistente com sua forte resposta ao envenenamento por P. A dispersão de Rh em La₂O₃-ZrO₂ após o envelhecimento por P diminuiu em 75% em comparação com a referência. No entanto, a conversão de NO_x não foi afetada pela deposição de P, possivelmente devido à redução fácil de espécies Rh-O-P formadas *in situ*.

Tabela 1. Dispersão de Pd/ Rh por quimissorção de CO (envelhecimento a 950 °C, condição pobre-rica, 10% stm, 5 h)

Amostra	Pd (%)	Rh (%)
3% de Pd/ La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	4,35	---
3% de Pd/ La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ + 5% de P	2,86	---
1,5% de Pd/ CeO ₂ -ZrO ₂	7,57	---
1,5% de Pd/ CeO ₂ -ZrO ₂ + 5% de P	0,88	---
1% de Rh/ La ₂ O ₃ -ZrO ₂	---	12,34
1% de Rh/ La ₂ O ₃ -ZrO ₂ + 5% de P	---	3,13

[00131] Figura 8 mostra os perfis H₂-TPR de catalisadores em pó de Pd e Rh envelhecidos a 950 °C com e sem P. O Pd/ La₂O₃-Al₂O₃ envelhecido por P não apresentou uma diminuição do consumo de H₂ ou redução na mudança de temperatura. No entanto, com o material de CeO₂-ZrO₂, a redutibilidade das espécies de Pd (consumo de H₂) diminuiu após o envelhecimento. Para Rh/ La₂O₃-ZrO₂ envelhecido por P, a redutibilidade das

espécies Rh pareceu aumentar com o pico máximo de redução passando de 156 para 142 °C. Essa observação confirmou a suposição anterior de que as espécies Rh-O-P formadas *in situ* podem ser mais fáceis de reduzir.

EXEMPLO 3: PROJETO DE CATALISADOR QUE FOI REVESTIDO POR WASHCOAT

[00132] Com base nos resultados do teste de catalisador em pó, três artigos catalíticos que foram revestidos por washcoat foram projetados com uma estrutura em camadas. Por exemplo, todos os três projetos de artigos catalíticos incluíram a mesma composição catalisadora contendo PGM (Pd/ CeO₂-ZrO₂, Pd/ La₂O₃-Al₂O₃), e BaO na primeira camada, e uma composição catalisadora contendo ródio diferente na segunda camada (ver Figura 9). Por exemplo, todo o componente de ródio na composição catalisadora contendo ródio no Artigo Catalisador 1 (Cat. # 1) foi suportado em La₂O₃-Al₂O₃ e o componente contendo ródio de Cat. # 1 também continha La₂O₃-Al₂O₃ como diluente. No Artigo Catalisador 2 (Cat. # 2) todo o componente de ródio estava suportado em La₂O₃-Al₂O₃, e a composição catalisadora contendo ródio ainda compreendido por BaO-Al₂O₃ como um material de captura de fósforo. No Artigo Catalítico 3 (Cat. # 3), uma porção do componente de ródio (33% em peso) foi suportada em La₂O₃-Al₂O₃, e a porção restante do componente de ródio (67% em peso) foi suportada em um material de suporte resistente ao fósforo (La₂O₃-ZrO₂). A composição catalisadora contendo ródio de Cat. # 3 compreendia ainda um material de captura de fósforo (BaO-Al₂O₃). Os benefícios de material de captura de fósforo BaO-Al₂O₃ era esperado para ser visto quando se compararam o Artigo Catalítico 2 com o Artigo Catalítico 1, e os benefícios de material de suporte resistente ao fósforo de La₂O₃-ZrO₂ como um suporte para o componente de ródio era esperado ao comparar o Artigo Catalítico 3 com o Artigo Catalítico 2.

EXEMPLO 4: TESTE DE CATALISADORES DE NÚCLEO QUE FORAM REVESTIDOS COM

WASHCOAT NO SIMULADOR DE VEÍCULO A GASOLINA (GVS)

[00133] Os Artigos Catalíticos de TWC 1, 2 e 3 (preparados

de acordo com a patente US 6,764,665 de Deeba et al., Que é incorporada aqui por referência em sua totalidade) foram revestidos com tamanho de 1,0" x 1,5" e depois envelhecidos em 950 °C em condições pobre-ricas com 10% de vapor por 5 h (Cat. # 1-T, # 2-T e # 3-T). Os núcleos foram testados no reator GVS usando ciclos FTP-72. Em seguida, os núcleos foram mergulhados em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ com uma certa concentração por um período de tempo para obter o alvo de 1% em peso de P, e foram, em seguida, calcinadas a 700 °C durante 1 h (Cat. # 1-T + P, # 2-T + P, # 3-T + P). Todos os artigos catalíticos foram testados em um reator GVS novamente usando os ciclos FTP-72. Deve-se notar que esse método de envelhecimento era relativamente "severo", o que poderia resultar na deposição de espécies de P ao longo das camadas do washcoat, mesmo no substrato de cordierita, levando à desativação óbvia do desempenho do TWC.

[00134] Como os resultados GVS mostram nas Figuras 10, 11 e 12, após o envelhecimento térmico, a emissão cumulativa de CO dos catalisadores Cat. # 1-T, # 2-T e # 3-T eram semelhantes a todos as outras, e após o envelhecimento térmico com P, a deterioração do desempenho do CO era quase a mesma nos três artigos catalíticos Cat. 1-# T + P, # 2-D + P, e # 3-T + P. Esses resultados indicam que a incorporação de um material de captura de fósforo e de um material de suporte resistente ao fósforo para o componente de ródio não influenciou o desempenho do CO antes e após o envelhecimento por P. Para HC cumulativo, Cat. # 2-T com um material de captura de fósforo mostrou uma diminuição no desempenho do HC em comparação com a referência Cat. # 1-T, mas a incorporação de Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ no Cat. # 3-T melhorou ainda mais o desempenho do HC em comparação com o Cat. # 2-T. Após o envelhecimento, o desempenho do HC é o seguinte: Cat. # 1-T + P < Cat. # 2-T + P < Cat. # 3-T + P, e ambos os benefícios do material de captura de fósforo e o suporte resistente ao fósforo para o componente de ródio podem ser

confirmados a partir desses resultados de HC. Para NOx acumulado, após o envelhecimento térmico, o desempenho de NOx é o seguinte: Cat. # 1-T < Cat. # 2-T < Cat. # 3-T e após o envelhecimento, a sequência de desempenho dos NOx é exatamente a mesma: Cat. # 1-T + P < Cat. # 2-T + P < Cat. # 3-T + P. Grande benefício do material de captura de fósforo e suporte resistente ao fósforo para o componente de ródio foram obtidos para o desempenho de HC e NOx antes e após o envelhecimento. Como tal, esse conceito foi transferido para o projeto de catalisador de peça completa para aplicação prática.

EXEMPLO 5: TESTE DE ARTIGOS CATALÍTICOS DE PEÇA INTEIRA COM WASHCOAT EM

UM MOTOR

[00135] Os artigos catalíticos de peça inteira, conforme preparado, Cat. # 1-3 (4,16" x 3,0", 400/4), foram termicamente envelhecidos em motor primeiro a 950 °C durante 50 h (Cat. # 1-3-T), e, em seguida, testados em um outro motor para ciclos FTP-75. Em seguida, todos os artigos catalíticos foram envelhecidos com P usando combustível contendo P no motor a 700 °C durante 75 h (Cat. # 1-3-T + P), e então testados no motor novamente para ciclos FTP-75 para ver a deterioração no desempenho do TWC.

[00136] Como os resultados do teste do motor mostram nas Figuras 13 a 15, após envelhecimento térmico, a emissão de CO no Cat. # 2-T foi um pouco mais alto do que no Cat. # 1-T, enquanto após o envelhecimento por P, Cat. # 2-T mostrou uma emissão um pouco menor do que o Cat. # 1-T, comprovando o efeito positivo de BaO-Al₂O₃ como material de captura de fósforo. Cat. # 3 com Rh/ La₂O₃-ZrO₂ e BaO-Al₂O₃ em combinação mostrou o melhor desempenho de CO após envelhecimento térmico e apresentou um desempenho semelhante ao Cat. # 2 após o envelhecimento por P. Quanto à emissão cumulativa de HC, o Cat. # 2-T também mostrou uma emissão de HC um pouco maior que a do Cat. # 1-T. No entanto, após o envelhecimento por P, muito menos deterioração foi encontrada no Cat. # 2-T + P do que no Cat. # 1-T

+ P (40% vs 60%). Em resumo, esses resultados de testes em motores indicam que o BaO-Al₂O₃ como um material de captura de fósforo na composição catalisadora contendo ródio (isto é, segunda camada) pode mostrar um efeito ligeiramente negativo na emissão de HC e CO após o envelhecimento térmico, mas mostra um efeito mais positivo após o envelhecimento por P. Para o Cat. # 3, não só após envelhecimento térmico, mas também após envelhecimento por P, é o desempenho HC mais elevado entre todas as três amostras enquanto o fator de deterioração era a mais baixa (31%). Para a emissão cumulativa de NO_x, após envelhecimento térmico, o desempenho de NO_x nas amostras mostrou a seguinte sequência: Cat. # 1-T < Cat. # 2-T < Cat. # 3-T, indicando que o BaO-Al₂O₃ como material de captura de fósforo na segunda camada ajudou a redução de NO_x e o uso de Rh/ La₂O₃-ZrO₂ melhorou ainda mais o desempenho de NO_x. Após o envelhecimento por P, todas as amostras apresentaram deterioração em certa medida em relação à emissão de NO_x, e as amostras com BaO-Al₂O₃ (Cat. # 2-T + P e Cat. # 3-T + P) mostraram emissão de NO_x muito menor do que a amostra de referência sem material de captura de fósforo (Cat. # 1-T + P). O Cat. # 3-T + P mostrou o melhor desempenho de NO_x novamente neste caso. Os resultados acima mencionados confirmaram que o benefício de BaO-Al₂O₃ como um material de captura de fósforo e La₂O₃-ZrO₂ como um material de suporte resistente ao fósforo para o componente de ródio poderiam ser bem transferidos para um artigo catalítico de TWC de parte integral para teste de motor usando uma única configuração de catalisador CC1.

EXEMPLO 6: TESTE DE ARTIGOS CATALÍTICOS DE PEÇA INTEIRA COM REVESTIMENTO

DE WASHCOAT NO VEÍCULO

[00137] Os artigos catalíticos completos, como preparados, Cat. # 1-3 (4,16" x 3,0", 400/4) foram envelhecidos termicamente em um motor primeiro a 950 °C por 50 h (Cat. # 1-3-T) e, em seguida, testados como catalisadores de acoplamento próximo 1 (CC1) em um veículo real (Honda Civic)

para ciclos FTP-75. O catalisador de acoplamento próximo 2 (CC2) foi mantido o mesmo para todos os testes, que era uma composição catalisadora contendo PGM na primeira camada, em que o PGM era paládio e uma composição catalisadora contendo ródio na segunda camada. Depois disso, todos os catalisadores CC1 foram envelhecidos por P usando combustível contendo P em um motor a 700 °C durante 75 h (Cat. # 1-3-T + P), e, em seguida, testados como catalisadores CC1 (com o mesmo catalisador CC2) no veículo novamente por ciclos FTP-75 para ver a deterioração no desempenho do TWC.

[00138] Como os resultados do teste do veículo mostram nas Figuras 16-18, consistente com os resultados de emissão de CO obtidos no motor, Cat. # 2-T com BaO-Al₂O₃ como um material de captura de fósforo mostrou uma emissão de CO do escapamento (TP) ligeiramente aumentada em comparação com Cat. # 1-T de referência, enquanto Cat. # 3-T ainda apresentou o melhor desempenho de CO devido ao grande benefício do Rh/ La₂O₃-ZrO₂. Após o envelhecimento, o desempenho do CO no TP é o seguinte: Cat. # 1-T + P < Cat. # 2-T + P < Cat. # 3-T + P. Para emissão de HC no TP, Cat. # 1-T e Cat. # 2-T mostraram desempenho bastante semelhante, e Cat. # 3-T foi o melhor. Após o envelhecimento por P, o desempenho de HC do TP mostrou exatamente a mesma sequência que a do CO no TP. Para a emissão de NOx do TP, após o envelhecimento por P, a diferença de emissão de NOx foi pequena, mas ainda foi observada a seguinte sequência: Cat. # 1-T < Cat. # 2-T < Cat. # 3-T. Após o envelhecimento por P, a diferença de emissão de NOx ficou mais óbvia, e o benefício do BaO-Al₂O₃ como material de captura de fósforo e La₂O₃-ZrO₂ como material de suporte resistente ao fósforo para o componente de ródio foram mais evidentes: Cat. # 1-T + P < Cat. # 2-T + P < Cat. # 3-T + P. Estes resultados de teste veículo mostraram claramente que o uso de um material de captura de fósforo na composição catalisadora contendo ródio (isto é, segunda camada), mais o material de suporte resistente ao fósforo para o componente de ródio é

possível em um sistema de catalisador de TWC CC1 + CC2 para controle de emissão da gasolina.

[00139] Eses resultados demonstram o uso de um óxido de metal alcalino-terroso (por exemplo, BaO) contendo material de captura de fósforo e um material resistente ao fósforo como material de suporte para o componente de ródio na mesma composição catalítica (ou seja, segunda camada) para fornecer artigos catalisadores de TWC com maior resistência ao envenenamento por fósforo. Contrariamente ao entendimento comum de que o BaO tem um efeito negativo no desempenho catalítico do ródio presente na mesma camada após o envelhecimento térmico, esses dados mostram que a aplicação simultânea de material de captura de fósforo BaO-Al₂O₃ e Rh/ La₂O₃-ZrO₂ dentro da mesma camada pode resultar em um desempenho catalítico de TWC reforçado após envelhecimento térmico e envelhecimento térmico + P.

REIVINDICAÇÕES

1. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC com resistência aprimorada ao fósforo, caracterizado por compreender:

um material catalítico sobre um substrato, o material catalítico compreendendo uma primeira camada disposta sobre o substrato e uma segunda camada disposta sobre a primeira camada,

em que a segunda camada compreende:

um material de captura de fósforo compreendendo um componente de metal alcalino-terroso e um óxido de metal, em que o componente de metal alcalino-terroso é suportado sobre o óxido de metal ou está na forma de um compósito com o óxido de metal, e

um componente de ródio impregnado sobre um material de suporte resistente ao fósforo; e

em que o material catalítico é eficaz para a conversão por três vias para oxidar monóxido de carbono e hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio.

2. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo material de suporte resistente ao fósforo ser um material de suporte à base de zircônia.

3. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo material de suporte à base de zircônia ser zircônia, lantana-zircônia, titânia-zircônia, titania-lantana-zircônia, alumina-zircônia, baria-zircônia, estrontia-zircônia, neodímia-zircônia, praseodímia-zircônia, óxido de tungstênio-zircônia, nióbia-zircônia, ítria-zircônia, ou qualquer combinação dos mesmos.

4. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo material de suporte à base de zircônia ser a lantana-zircônia.

5. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela lantana-zircônia compreender zircônia em uma quantidade de cerca de 80 a cerca de 99% em peso.

6. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pela segunda camada conter o componente de ródio em uma quantidade de cerca de 0,05 a cerca de 5% em peso.

7. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo componente de metal alcalino-terroso ser selecionado a partir de óxido de bário, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de estrôncio, e combinações dos mesmos.

8. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo componente de metal alcalino-terroso ser óxido de bário.

9. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela segunda camada conter o óxido de bário em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 40% em peso.

10. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo óxido de metal ser alumina, zircônia, titânia, céria, ou uma combinação dos mesmos.

11. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo óxido de metal ser alumina.

12. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo material de captura de fósforo ser um compósito de óxido de bário e de alumina.

13. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado por compreender ainda um segundo componente de ródio, em que o segundo componente de ródio é

impregnado sobre um suporte de óxido de metal refratário selecionado a partir de alumina, lantana-alumina, céria-alumina, zircônia-alumina, céria-zircônia-alumina, lantana-zircônia-alumina, lantana-neodímia alumina e combinações dos mesmos.

14. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo suporte de óxido de metal refratário ser lantana-alumina.

15. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado por compreender ainda um segundo componente de ródio impregnado em céria-zircônia, lantana-céria-zircônia, neodímia-céria-zircônia, praseodímia-céria-zircônia, ítria-céria-zircônia, nióbia-céria-zircônia, estrontia-céria-zircônia ou uma combinação dos mesmos.

16. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pela primeira camada compreender um componente de metal do grupo da platina (PGM) impregnado sobre um primeiro material de suporte.

17. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por pelo menos uma porção do primeiro material de suporte ser um componente de armazenamento de oxigênio selecionado a partir de céria, zircônia, lantana, ítria, neodímia, praseodímia, nióbia e combinações dos mesmos.

18. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo componente de armazenamento de oxigênio ser céria-zircônia compreendendo céria em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 75% em peso.

19. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por pelo menos uma porção do primeiro material de suporte ser um suporte de óxido de metal refratário selecionado a partir de

alumina, lantana-alumina, céria-alumina, zircônia-alumina, céria-zircônia-alumina, lantana-zircônia-alumina, lantana-neodímia-alumina e combinações dos mesmos.

20. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo componente PGM ser paládio.

21. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pela primeira camada compreender ainda óxido de bário, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de estrôncio, óxido de lantânio, óxido de cério, óxido de zircônio, óxido de manganês, óxido de cobre, óxido de ferro, óxido de praseodímio, óxido de ítrio, óxido de neodímio, ou qualquer combinação dos mesmos.

22. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pela segunda camada ser uma mistura física do material de captura de fósforo e o componente de ródio impregnado sobre o material de suporte resistente ao fósforo.

23. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo componente de metal alcalino-terroso estar presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso da segunda camada.

24. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo material de suporte resistente ao fósforo ser lantana-zircônia, e o componente de metal alcalino-terroso ser óxido de bário, em que o óxido de bário é suportado sobre alumina ou está sob a forma de um compósito de óxido de bário-alumina.

25. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pela primeira camada compreender paládio impregnado em céria-zircônia e lantana-alumina, e em que a primeira camada compreende ainda óxido de bário.

26. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pela segunda camada ser dividida em zonas em uma zona a montante e uma zona a jusante, e em que a zona a montante compreende o material de captura de fósforo.

27. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pela zona a montante ter um comprimento de cerca de 20 a cerca de 60% do comprimento do substrato.

28. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, caracterizado pelo substrato ser um substrato monolítico em favo de mel de metal ou de cerâmica.

29. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo substrato monolítico em favo de mel de metal ou de cerâmica ser um substrato de filtro de fluxo de parede ou um substrato de fluxo de passagem.

30. ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo material catalítico ser revestido em uma ou mais paredes ou contido dentro de uma ou mais paredes do substrato monolítico em favo de mel de metal ou de cerâmica.

31. MÉTODO PARA REDUZIR OS NÍVEIS DE CO, HC E NOX em uma corrente de gás, caracterizado por compreender o contato da corrente de gás com o artigo catalítico de TWC, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 30, por um tempo e a uma temperatura suficiente para reduzir os níveis de CO, HC e NOx na corrente de gás.

32. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelos níveis de CO, HC e NOx na corrente de gás serem reduzidos em pelo menos 50% em comparação com os níveis de CO, HC e NOx na corrente de gás antes de entrar em contato com o artigo catalítico de TWC.

33. SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÃO para

tratamento de uma corrente de gás de exaustão, caracterizado pelo sistema de tratamento de emissão compreender:

um motor que produz uma corrente de gás de exaustão; e
o artigo catalítico de TWC, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 30, posicionado a jusante do motor em comunicação fluida com a corrente de gás de exaustão e adaptado para a redução das emissões de CO e de HC e conversão de NO_x para N₂.

34. SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÃO, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo motor ser um motor a gasolina ou um motor a gás natural comprimido (CNG).

35. SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÃO, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo motor ser uma fonte móvel.

36. SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÃO, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pela fonte móvel ser selecionada a partir de um carro a gasolina, uma motocicleta a gasolina, um carro a CNG ou uma motocicleta a CNG.

37. SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÃO, de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo motor ser uma fonte estacionária.

38. SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÃO, de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pela fonte estacionária ser um gerador de eletricidade ou uma estação de bombeamento.

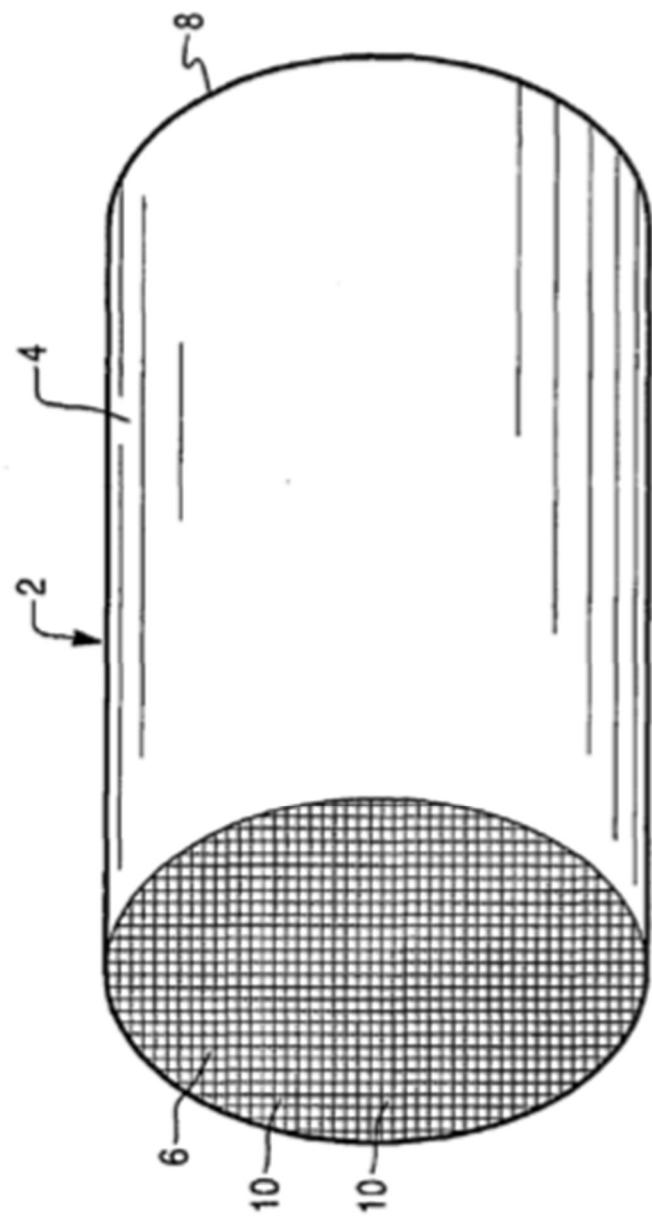


Figura 1

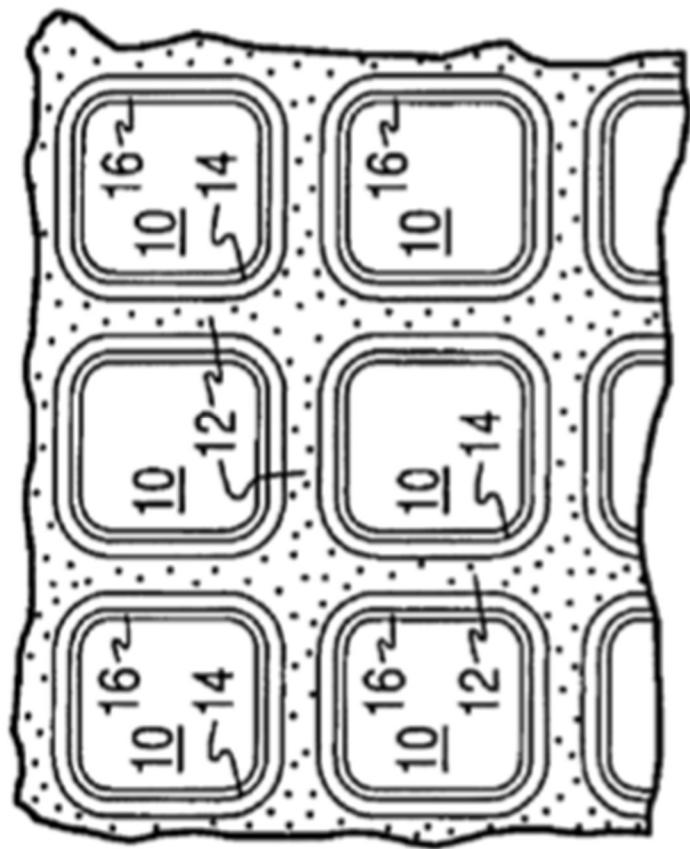


Figura 2

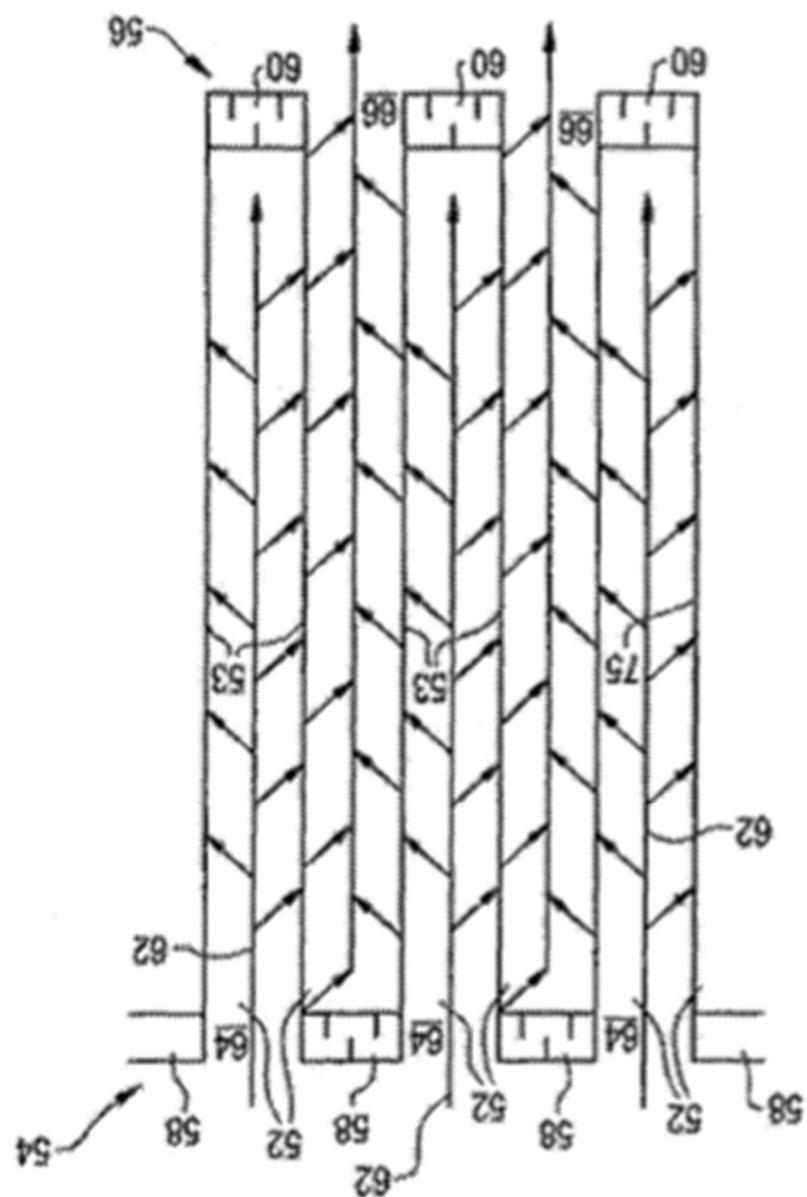
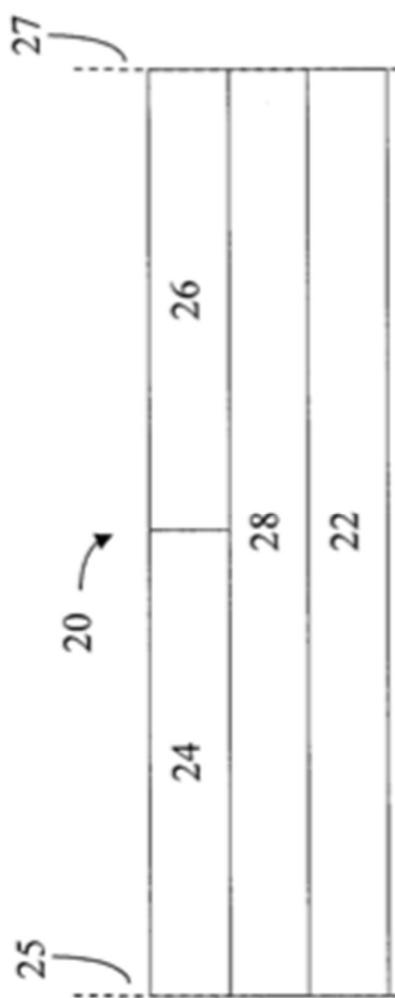


Figura 3



A diagram showing a 4x4 grid of cells. The cells are arranged in four rows and four columns. The numbers 24, 26, 28, and 22 are placed in the first four cells of the first row. The number 20 is placed in the fifth cell of the first row, with a curved arrow pointing to it from the left. The number 25 is placed in the fifth cell of the second row, with a curved arrow pointing to it from the left. The number 27 is placed in the fifth cell of the third row, with a curved arrow pointing to it from the left. The number 26 is placed in the fifth cell of the fourth row.

24	26	28	22
20			
25			
27			

Figura 4

Catalisador de Referência

Rh/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ + Rh/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ + La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	
Pd/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ + Pd/CeO ₂ -ZrO ₂ + BaO	
Substrato	

Catalisador da Invenção 1

Rh/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ + Rh/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ + BaO-Al ₂ O ₃	
Pd/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ + Pd/CeO ₂ -ZrO ₂ + BaO	
Substrato	

Catalisador da Invenção 2

Rh/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ + BaO-Al ₂ O ₃	
Pd/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ + Pd/CeO ₂ -ZrO ₂ + BaO	
Substrato	

Figura 5

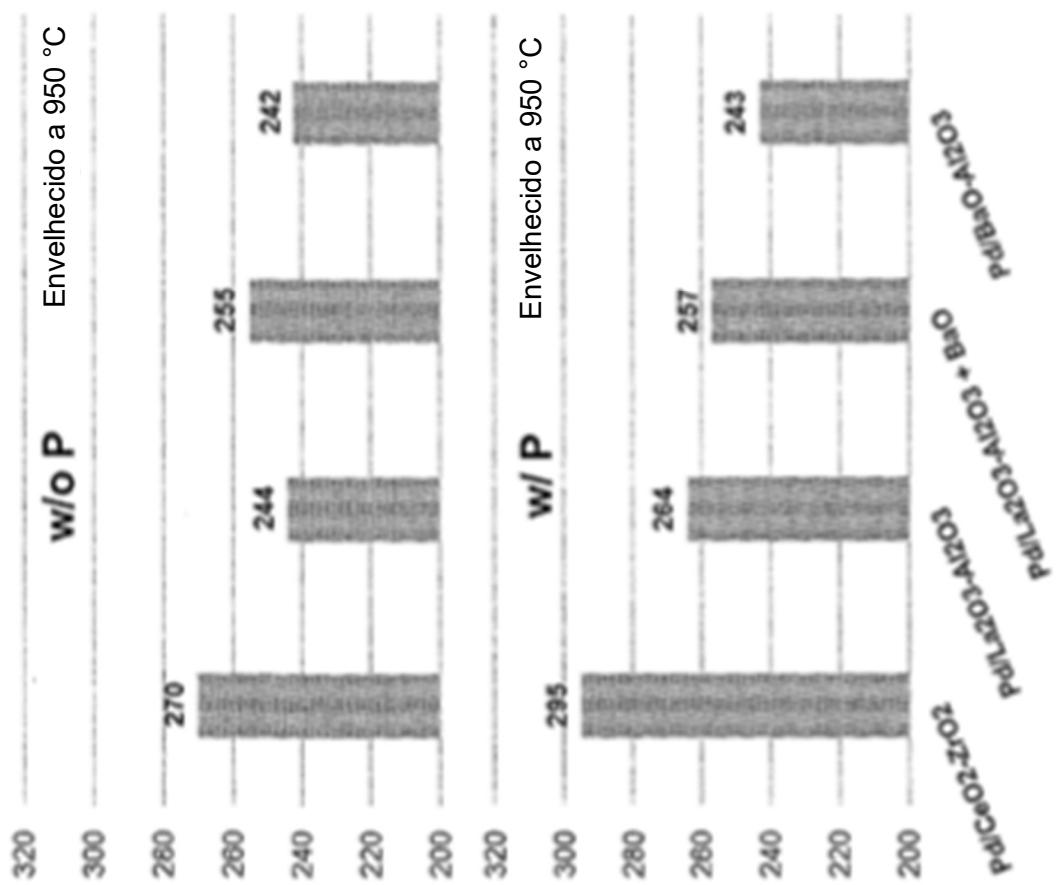
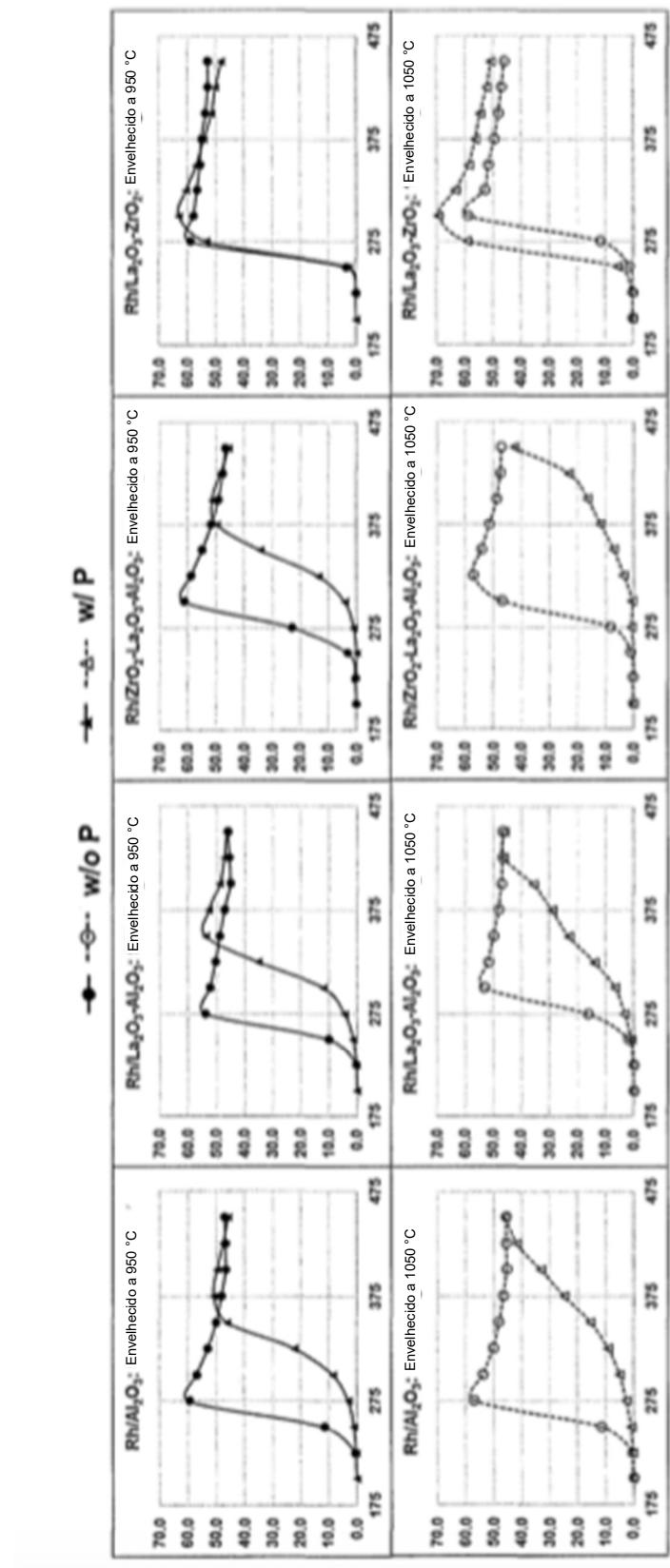


Figura 6

**Figura 7**

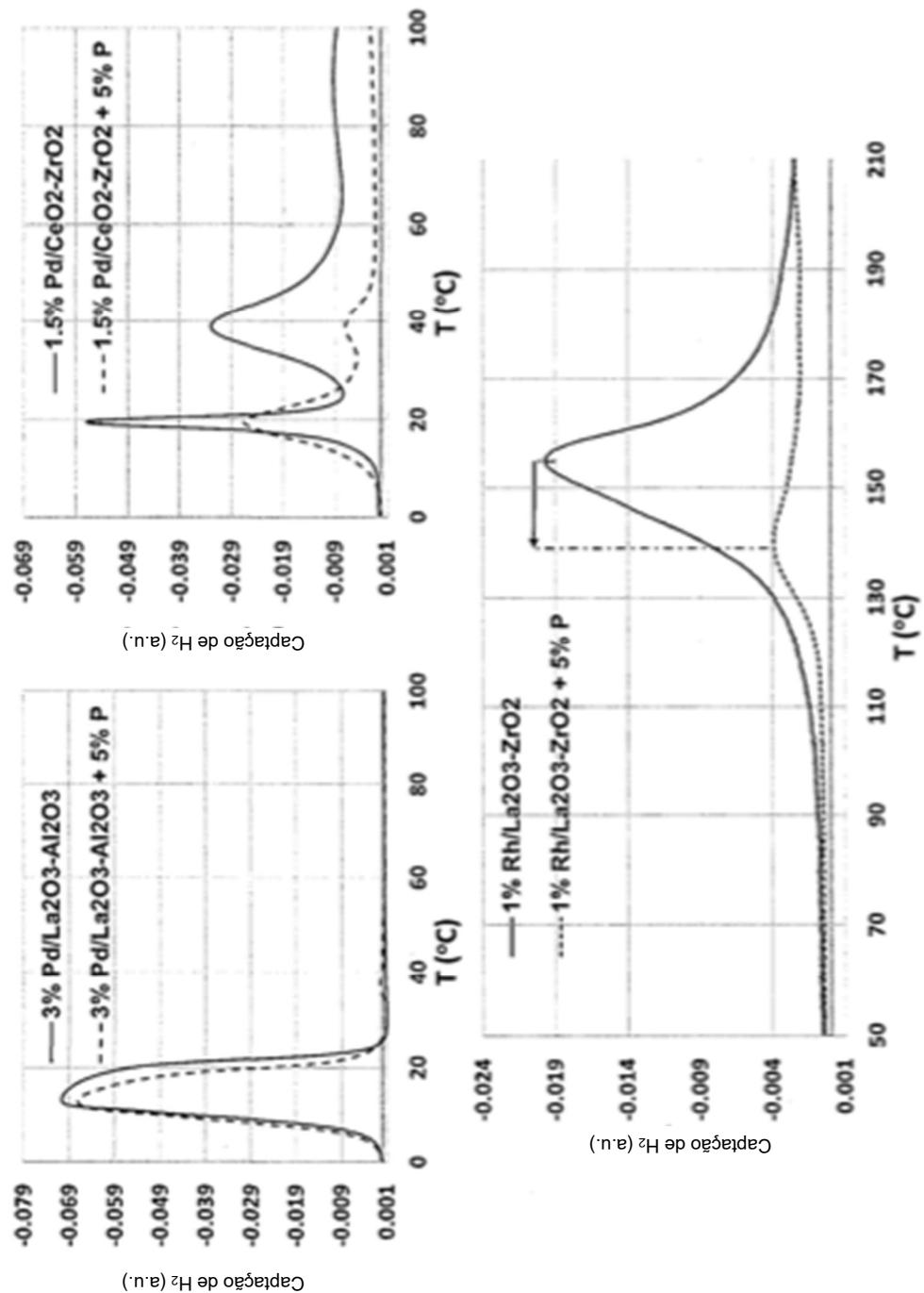


Figura 8

Cat. #1	Cat. #2	Cat. #3
$\text{Rh/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Rh/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 + \text{BaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\text{Pd/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{BaO}$	$\text{Pd/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{BaO}$	$\text{Pd/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{BaO}$
Substrato	Substrato	Substrato

Figura 9

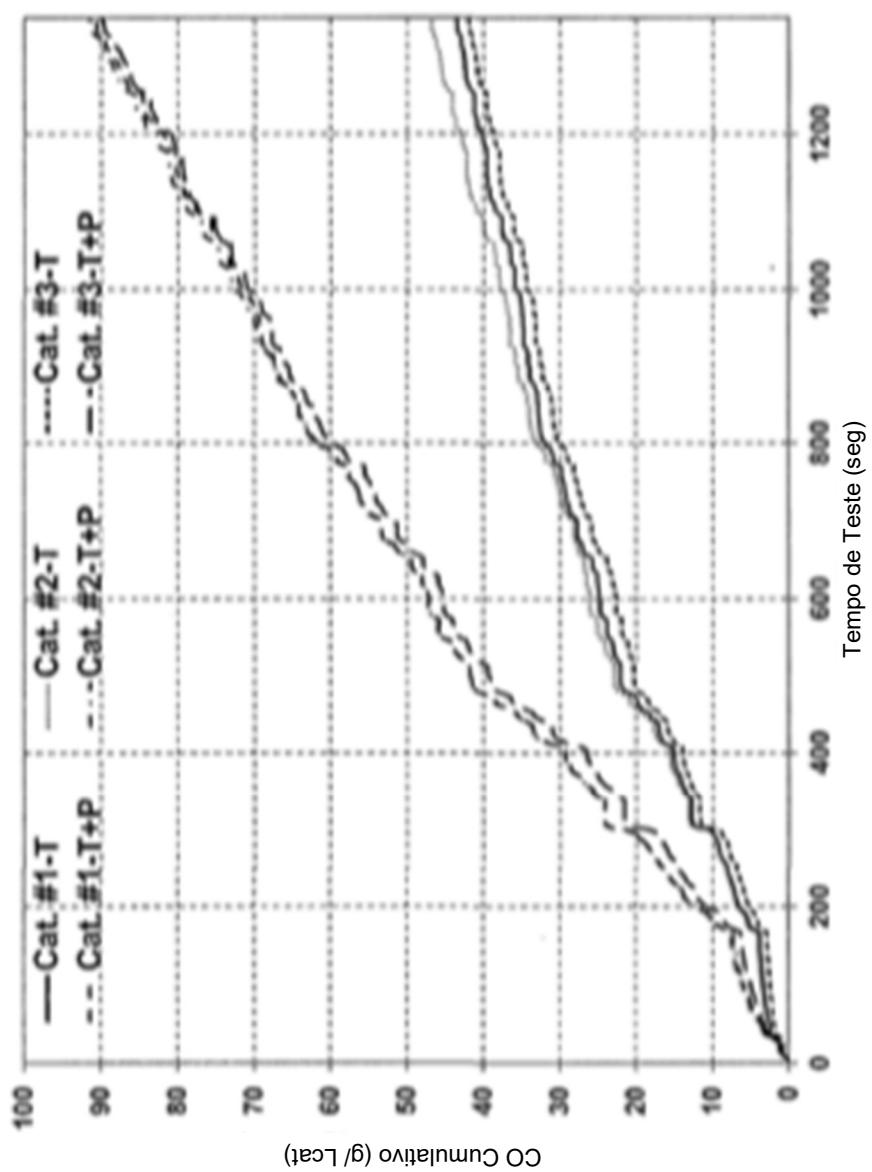


Figura 10

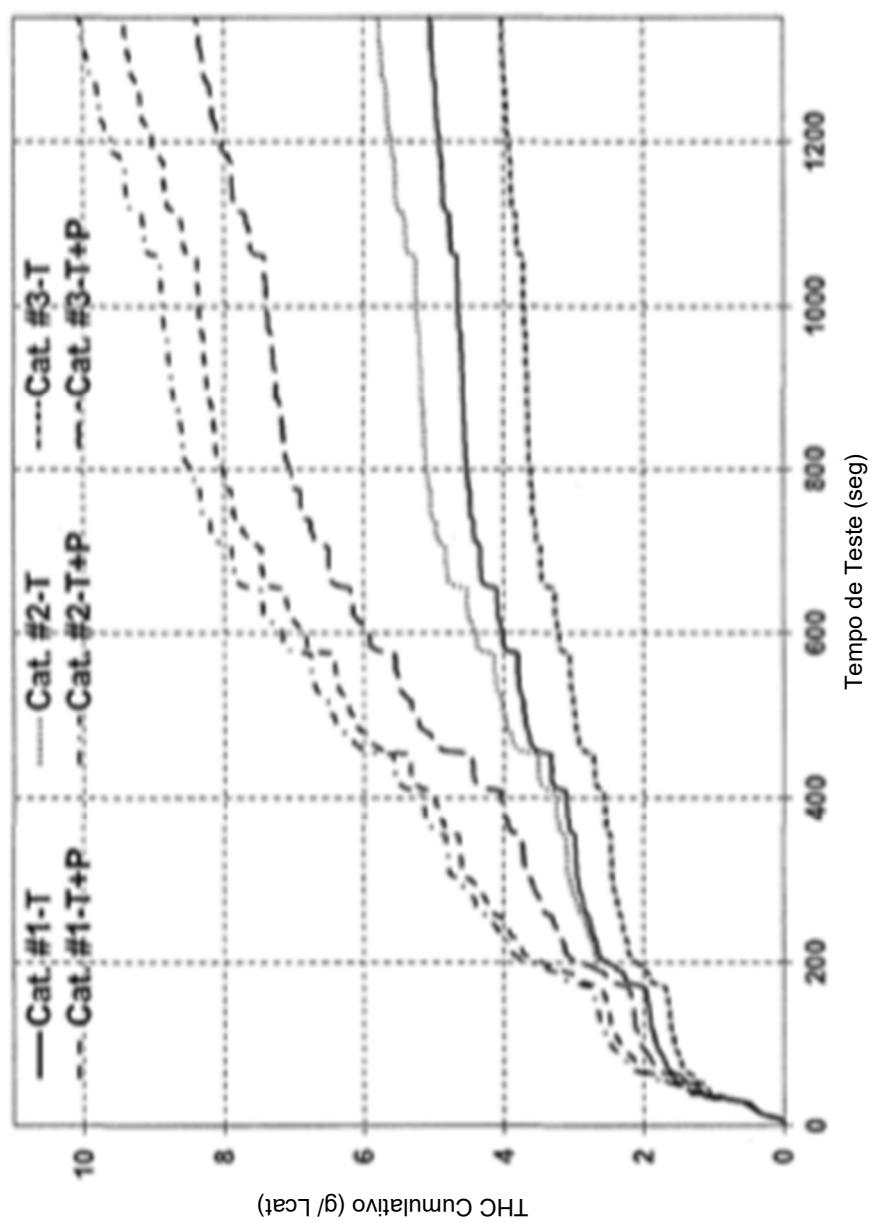


Figura 11

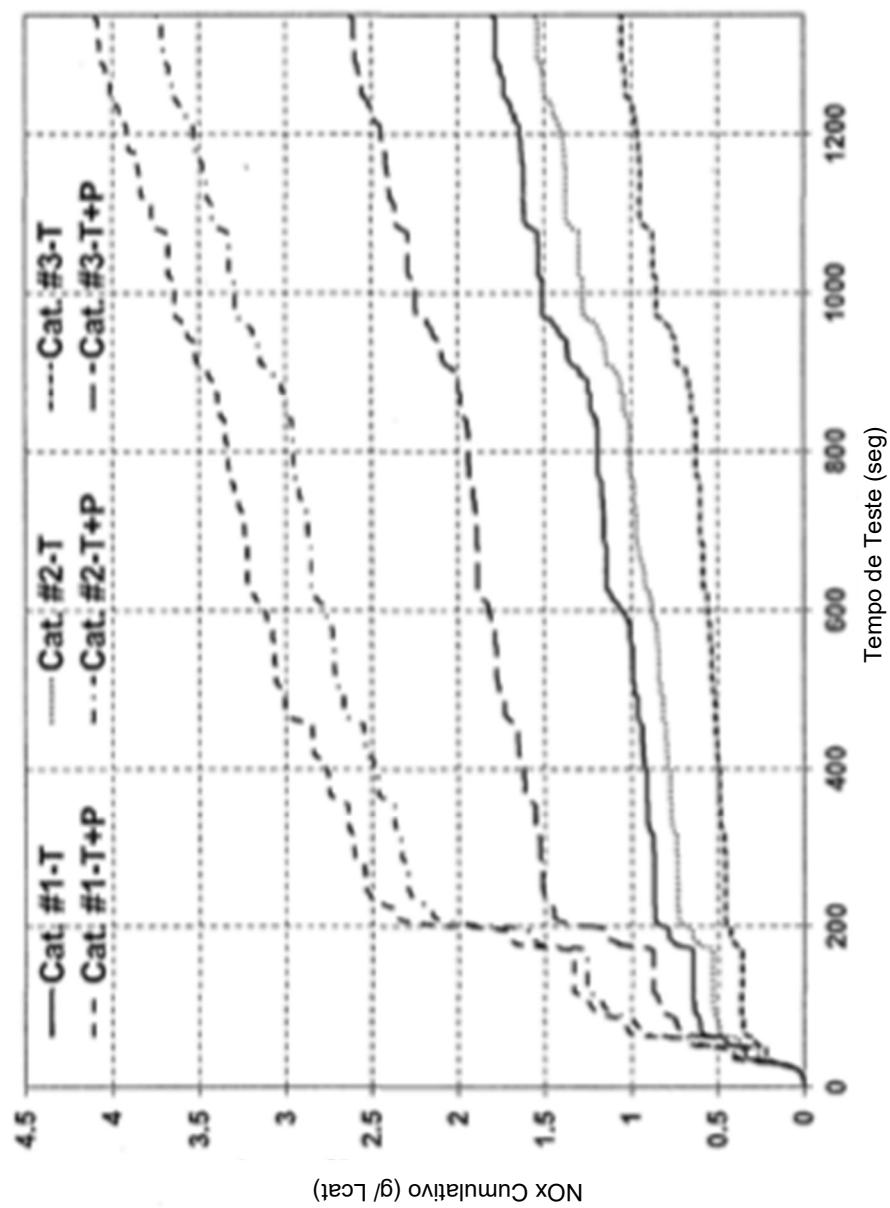


Figura 12

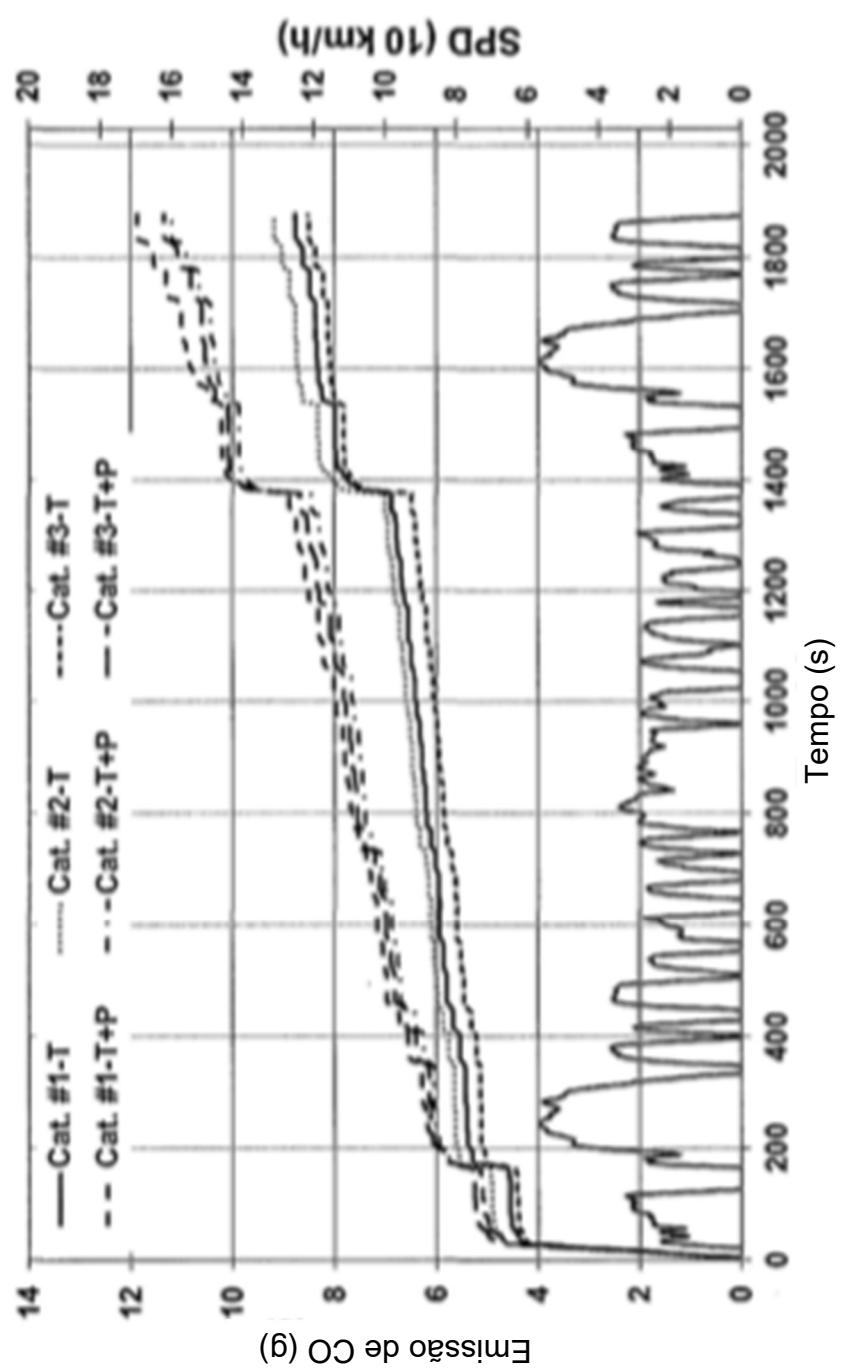


Figura 13

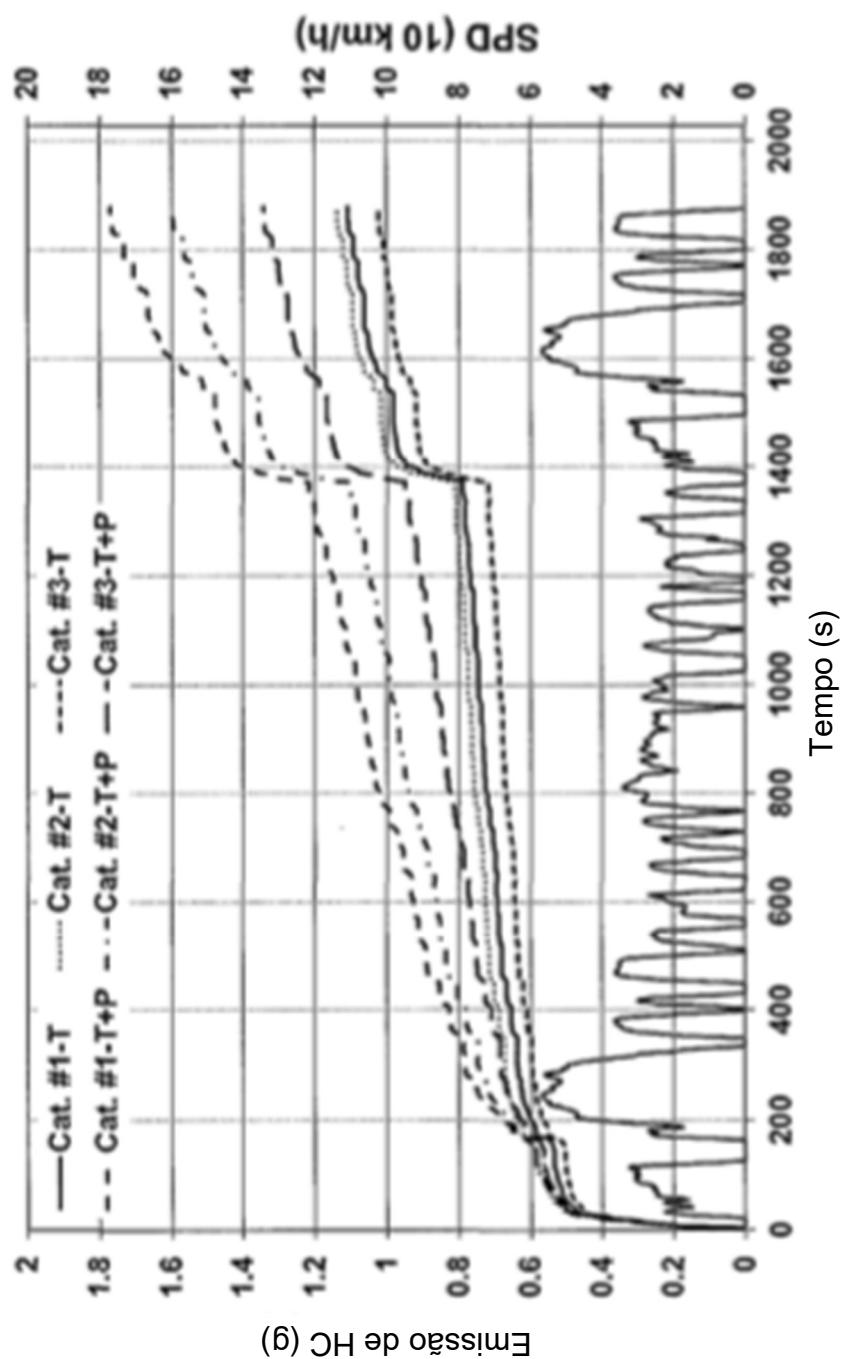
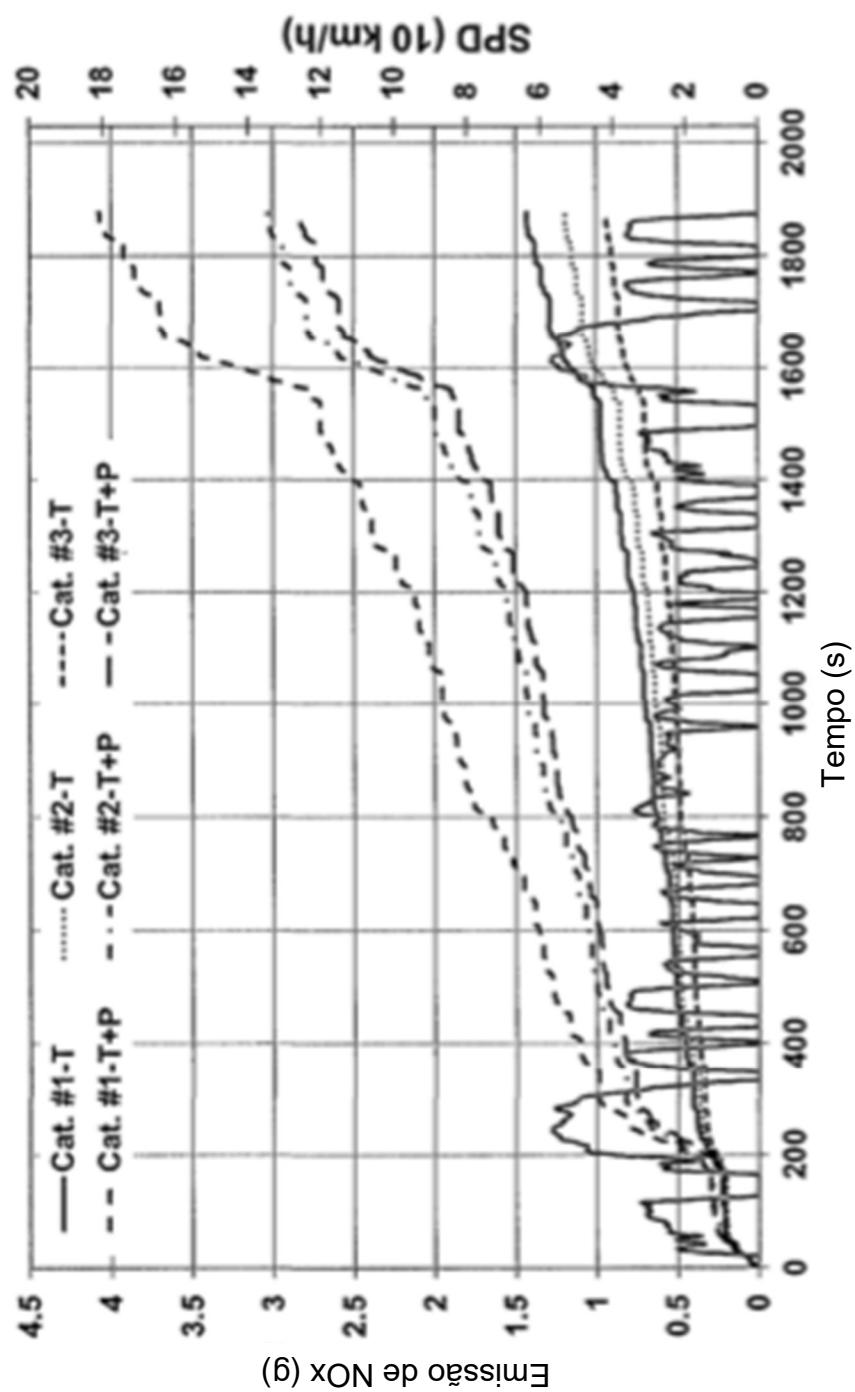


Figura 14

**Figura 15**

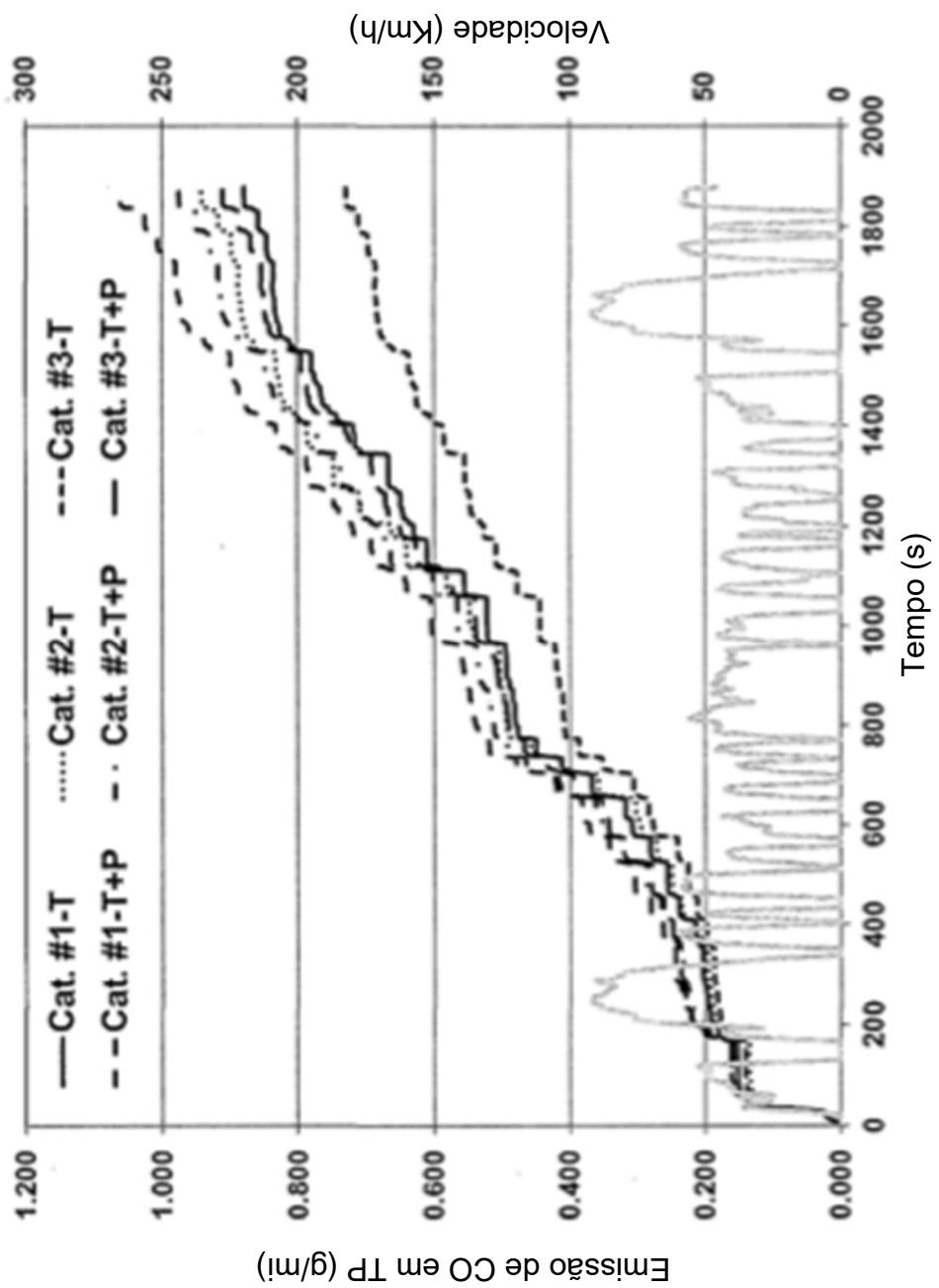


Figura 16

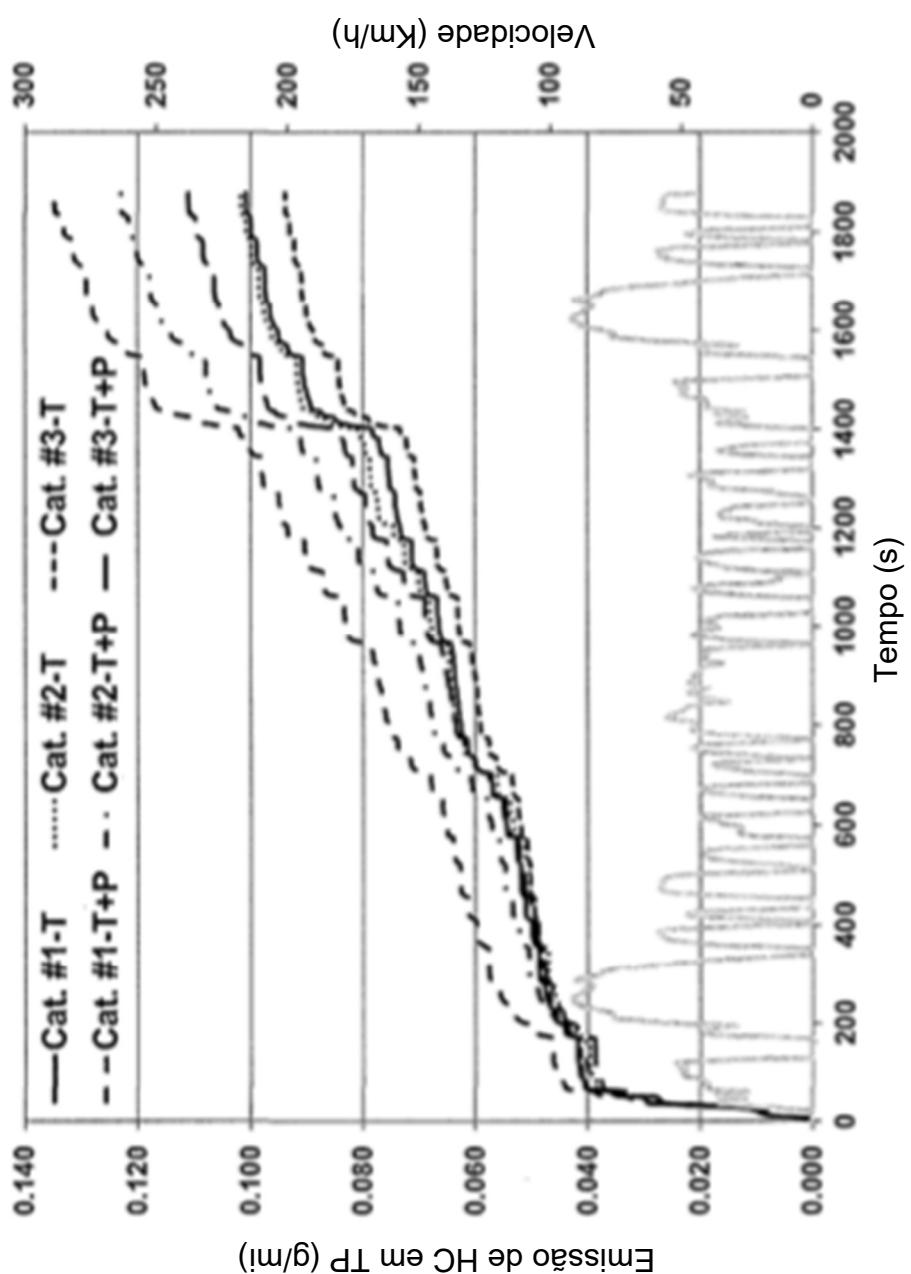


Figura 17

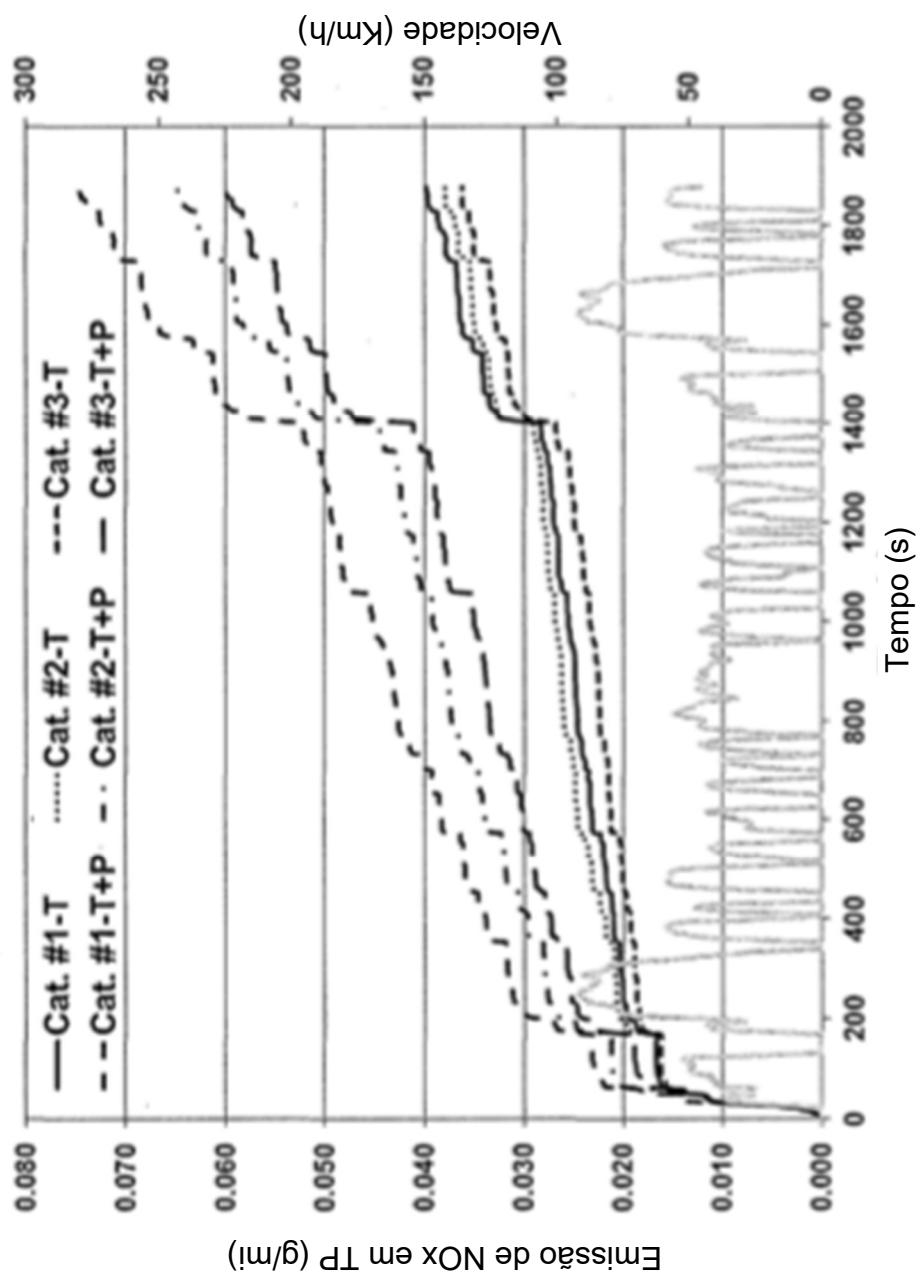


Figura 18

RESUMO**“ARTIGO CATALÍTICO DE TWC, MÉTODO PARA REDUZIR OS NÍVEIS DE CO, HC E NOX E SISTEMA DE TRATAMENTO DE EMISSÃO”**

Descrevem-se artigos catalíticos de três vias de conversão (TWC) eficazes para diminuir os hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), e óxidos de nitrogênio (NO_x) a partir de um gás de exaustão do motor contendo impurezas de fósforo. O artigo catalítico divulgado tem um material catalítico em camadas, em que a primeira camada do material catalítico é disposta diretamente sobre o substrato e uma segunda camada é disposta no topo da primeira camada. A segunda camada inclui materiais resistentes ao fósforo que impedem o envenenamento catalítico do artigo catalítico pelas impurezas fosforosas. Em particular, a segunda camada inclui um material de captura de fósforo com um componente de metal alcalino-terroso e um componente de ródio impregnado sobre um material de suporte resistente ao fósforo.