



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

(21) PI 0808159-0 A2



* B R P I 0 8 0 8 1 5 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 29/01/2008

(43) Data da Publicação: 08/07/2014
(RPI 2270)

(51) Int.Cl.:

B01D 53/86

C04B 38/00

F01N 3/28

(54) Título: ARTIGO DE TRATAMENTO DE GÁS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 31/01/2007 US 60/887533

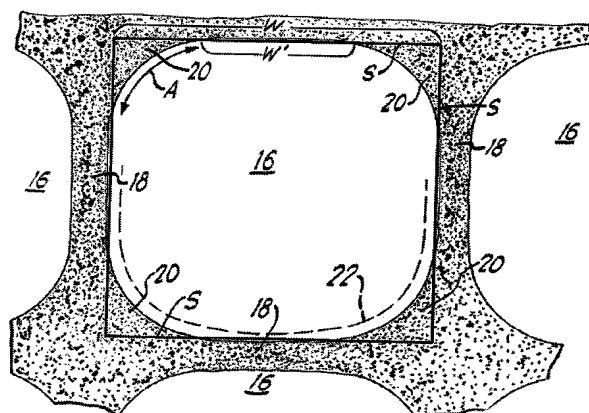
(73) Titular(es): Basf Catalysts LLC

(72) Inventor(es): Edgar Viktor Huennekes, Joseph A. Patchett

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2008052275 de
29/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/094889de
07/08/2008



“ARTIGO DE TRATAMENTO DE GÁS”

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido reivindica o benefício de prioridade sob 35 U.S.C. § 119(e) para o pedido de patente U.S. 60/887.533, depositado em 31 de janeiro de 2007, que está por meio deste incorporado pela referência na sua íntegra.

CAMPO TÉCNICO

Modalidades da presente invenção dizem respeito a catalisadores que podem ser usados para o tratamento de gases para reduzir o nível de contaminantes nos mesmos. Em particular, modalidades da invenção dizem respeito a catalisadores compreendendo substratos tipo colméia com paredes porosas e material catalítico depositado nas paredes do substrato.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Conversores catalíticos são bem conhecidos para a remoção e/ou conversão de componentes prejudiciais de gases de exaustão. Conversores catalíticos têm uma variedade de construções com este propósito. Em uma forma, o conversor compreende um substrato monolítico de esqueleto rígido no qual existe um revestimento catalítico. O substrato monolítico tem uma estrutura tipo colméia que tem uma pluralidade de canais longitudinais, tipicamente em paralelo, para prover um corpo cataliticamente revestido com uma alta área superficial.

O substrato monolítico, e particularmente a pluralidade de canais, podem ser revestidos com uma lama ou composição de revestimento reativo de material catalítico e/ou absorvente, que são tipicamente soluções aquosas contendo partículas cerâmicas, por exemplo, partículas de alumina, céria e zircônia. As partículas podem ser catalíticas sem material adicionado, e as partículas podem ter uma função catalítica agregada pela dispersão de um componente catalítico, por exemplo, um componente de metal precioso, nas partículas. Quando os canais do substrato são abertos na extremidade, o

carreador é referido como um carreador de "fluxo atravessante". Quando cada canal é bloqueado em uma extremidade do corpo do carreador, com canais alternados bloqueados em faces de extremidade opostas, o carreador é referido como um carreador de fluxo de parede (ou filtro).

5 O substrato monolítico rígido pode ser fabricado de cerâmica e outros materiais. Tais materiais e sua construção são descritos, por exemplo, nas patentes U.S. 3.331.787 e 3.565.830, cada uma das quais está aqui incorporada pela referência na sua íntegra. Exemplos de materiais cerâmicos incluem cordierita, alumina, carboneto de silício, nitreto de silício, zircônia, 10 mulita, espodumênio, alumina-sílica-magnésia ou silicato de zircônio, e substratos tipo colméia monolíticos feitos de materiais cerâmicos que são extrusados, secos e calcinados. Alternativamente, os monolitos podem ser fabricados de película de metal corrugado que é envolta em uma bobina para formar um substrato tipo colméia. Exemplos de substratos monolíticos feitos 15 de películas de metal são revelados na patente dos Estados Unidos N° 4.119.701 e patente dos Estados Unidos N° 4.455.281. Embora colméias corrugadas possam ser feitas de películas de metal com furos formados ou puncionados na película, a película metálica geralmente tem uma baixa porosidade. Uma limitação das colméias feitas de películas de metal é que 20 uma camada de catalisador não pode ser firmemente aderida no substrato de metal com uma fina camada de óxido formada nele em virtude de sua baixa porosidade. Em decorrência disto, a camada de catalisador, que é geralmente um material cerâmico aplicado como uma composição de revestimento reativo, facilmente se desprende do substrato de metal por causa da diferença 25 na expansão térmica entre a camada de catalisador cerâmico e o substrato de metal. Dessa maneira, colméias monolíticas cerâmicas são em geral preferidas na fabricação de conversores catalíticos para muitas aplicações.

Existem vários métodos conhecidos de prover uma camada de composição de revestimento reativo nas superfícies de parede de substratos

tipo colméia monolíticos cerâmicos. A porosidade das paredes da maioria dos substratos cerâmicos comercialmente disponíveis é geralmente menor que 35 %, e os poros têm um tamanho de poro médio menor que cerca de 30 microns. Além do mais, os poros da maioria dos substratos comercialmente disponíveis são poros interconectados geralmente não abertos. Por causa do tamanho de poro e da falta de poros abertos, a composição de revestimento reativo de paredes de substrato tipo colméia cerâmicos envolve formar camadas nas paredes do substrato, e a composição de revestimento reativo catalítica é geralmente nas superfícies das paredes exteriores, opostos a ser disposto dentro das paredes.

A patente dos Estados Unidos N° 5.344.570 revela o problema do efeito da contrapressão de um conversor catalítico no desempenho de motor de combustão interna. Como é amplamente conhecido, à medida que a contrapressão diminui, o desempenho do motor em geral melhora. Uma diminuição na contrapressão é associada com um aumento na área seccional transversal aberta agregada dos canais ou células de fluxo atravessante do substrato tipo colméia multicanais com composição de revestimento reativo. Esta área seccional transversal aberta é referida na patente dos Estados Unidos N° 5.334.570 como área frontal aberta, ou OFA. Um fenômeno referido como filetagem, que será descrito com relação às figuras 1 e 2, impede diminuição da contrapressão associada com o substrato tipo colméia multicanais com composição de revestimento reativo.

A figura 1 mostra no geral por 10 um substrato monolítico de uma forma no geral cilíndrica com uma superfície externa cilíndrica 12, uma face de extremidade 14 e uma face de extremidade oposta, não visível na figura 1, que é idêntica à face de extremidade 14. A junção da superfície externa 12 com a face de extremidade oposta na sua parte de borda periférica é indicada por 14' na figura 1. O substrato 10 tem uma pluralidade de canais de escoamento de fluido longitudinais formada nele. Canais de escoamento de

gás 16 são formados pelas paredes de canais 18, mostrado na figura 2. Canais de escoamento de gás 18 estendem-se através do carreador 10 da face 14 até a sua face de extremidade oposta, os canais sendo desobstruídos de maneira a permitir o escoamento de um fluido, por exemplo, um gás, longitudinalmente através do carreador 10 por meio de seus canais 16. Conforme visto melhor nas figuras 1 e 2, as paredes de canais 18 são dimensionadas e configuradas de forma que os canais de escoamento de gás 16 tenham uma forma poligonal substancialmente regular. Na figura 2, a forma dos canais 16 está mostrada quadrada, exceto pelas partes dos filetes 20 que, na modalidade ilustrada, definem seções côncavas arqueadas no perfil e compreendem uma junção de paredes adjacentes 18. Filetes 20 são formados aderindo o revestimento nas quinas dos canais, que reduz a área seccional transversal do canal e diminuindo a área frontal aberta do substrato 10, que leva a um aumento na contrapressão.

Como mostrado na figura 2, a largura na seção transversal dos canais 16 está indicada por W, a largura na seção transversal de qualquer lado da figura quadrada geométrica S sobreposta na vista seccional transversal do canal de gás 16. Cada lado da figura quadrada S define a largura nominal W na seção transversal do polígono regular aproximado pelo perfil da seção transversal do canal de gás 16. A largura W corresponde à distância em linha reta que estende-se perpendicularmente da parte intermediária plana substancialmente lisa de uma parede do canal 18 até a de uma parede oposta 18. O termo paredes de canal de "largura nominal" é usado para ter o significado ilustrado aqui, isto é, a largura na seção transversal de um lado do polígono definido pelo perfil da seção transversal do canal se as quinas filetadas forem ignoradas (ou não existentes, como pode ser o caso quando o termo é usado com referência a estrutura de acordo com modalidades da invenção). W corresponderia à largura física real na seção transversal das paredes 18 se partes côncavas 20 fossem eliminadas, em cujo caso os perfis

da seção transversal seriam quadrados geometricamente substancialmente perfeitos. O comprimento da superfície arqueada das partes de filete 20 está indicado geometricamente na figura 2 pelo arco A, e a largura na seção transversal da parte central substancialmente plana das paredes de canal 18 está indicada por W'. Deve-se notar que a junção côncava provida pelas partes de filete 20 e das paredes adjacentes 18 poderia também ser provida se a parte de filete 20 fosse plana, isto é, definida na seção transversal por um perfil reto, e não arqueado. O revestimento 22 de um óxido de metal refratário é normalmente provido como um suporte para o material cataliticamente promotor. A deposição do revestimento 22 está indicada por linhas traço e ponto apenas na metade inferior do canal de escoamento de gás 16, por questão de clareza de ilustração. Percebe-se que tal revestimento é normalmente depositado substancialmente em todas as superfícies de suporte de cada um dos canais de gás 16, como será mostrado com detalhes a seguir.

A patente dos Estados Unidos N° 5.334.570 discute várias maneiras de abordar o problema do filete suprailustrado. Por um lado, a redução da quantidade de revestimento reduziria a filetagem, entretanto, isto também reduziria a quantidade de catalisador disposto nos canais do conversor catalítico para tratar os gases de exaustão que passam pelo conversor catalítico. Uma maneira anterior para reduzir filetagem e prover uma quantidade adequada de composição de revestimento reativo é formar as paredes do substrato tipo colméia monolítico com partículas catalíticas embutidas nas paredes, tal como descrito nas patentes dos Estados Unidos N° 4.637.995, 4.657.880 e 4.888.317. Essas patentes descrevem artigos e processo para coextrusar precursores de colméia e suportes catalíticos. Isto foi referido como catalisador na parede, mas, como notado na patente dos Estados Unidos N° 5.334.570, esta abordagem não forneceu atividade catalítica equivalente aos conversores catalíticos convencionais com composição de revestimento reativo depositada na parede. A patente dos

Estados Unidos Nº 5.334.570 observa que a aplicação de composições de revestimento reativo nos poros das paredes de substratos tipo colméia cerâmicos geralmente não é bem sucedida na obtenção de um conversor catalítico que tem desempenho equiparável aos conversores catalíticos tradicionais com composição de revestimento reativo disposto nas paredes. Um motivo para a deficiência de desempenho é que são exigidas altas temperaturas para sinterizar o corpo verde extrusado para produzir a colméia cerâmica e isto invariavelmente causa uma perda irreversível de atividade catalítica. Outras técnicas para adicionar material cataliticamente ativo aos corpos de processo incluem, por exemplo, decompor sais de metais, descritos na 4.522.940, nos poros do suporte. Isto é amplamente usado, mas difere dos processos de composição de revestimento reativo tradicionais em virtude do uso de soluções e em virtude de eles não incorporarem uma fase sólida. A estrutura de poros do material de suporte é tipicamente menor que 15 microns, impedindo o transporte de uma fase sólida através do suporte. Técnicas tais como sinterização de um material cataliticamente ativo, por exemplo, um zeólito, em um suporte existente, tal como descrito por Speronello et al na patente dos Estados Unidos Nº 4.628.042, e Brown et al na patente dos Estados Unidos Nº 4.157.375, são também indesejáveis, uma vez que todo o suporte tipo colméia cerâmico tem que ser submetido a condições de síntese. Isto representa um problema de manuseio e custo significativo.

Uma solução proposta na patente dos Estados Unidos Nº 5.334.570 é depositar partículas coloidais nos poros das paredes da colméia cerâmica. Partículas coloidais são definidas como partículas com um tamanho na faixa de 0,001 a 0,2 microns, mais particularmente 0,001 a 0,1 microns, e ainda mais especificamente na faixa de 0,001 a 0,05 microns.

Acredita-se que conversores catalíticos fabricados de acordo com os preceitos da patente dos Estados Unidos Nº 5.334.570 tenham sido comercialmente bem sucedidos. Um possível inconveniente de se usarem

partículas coloidais definidas na patente dos Estados Unidos Nº 5.334.570 é que a obtenção e processamento de partículas coloidais não é somente cara, mas é difícil prover lamas de composição de revestimento reativo com teor de sólidos suficientemente alto para prover um conversor catalítico com
5 atividade catalítica aceitável. Além do mais, é difícil obter zeólitos na forma coloidal, que tipicamente têm maior tamanho do que a faixa de tamanho discutida na patente dos Estados Unidos Nº 5.334.570.

Uma outra abordagem é fabricar a colméia de um material catalítico. Uma grande "carga" de catalisador poderia ser conseguida sem
10 alterar a forma dos canais da colméia. De fato, um grande volume de catalisadores SCR é produzido desta maneira. O produto homogêneo é efetivo, em virtude de o catalisador ser de custo relativamente baixo e de poder ser usada tecnologia de extrusão de custo relativamente baixo. Os baixos custos de extrusão surgem em virtude de o produto homogêneo
15 raramente ser gerado, em grandes volumes comerciais, com densidades de células superiores a 100 cpsi (15,5 cpcm²). Para aplicações em usinas de energia estacionárias, a resistência mecânica não é uma grande preocupação, uma vez que as colméias são empacotadas em "berços" de aço que são projetados para suportar cargas mecânicas dos catalisadores em volta.
20 Tensões térmicas não são uma grande preocupação, uma vez que essas grandes usinas de energia aquecem e resfriam lentamente. A massa muito grande de catalisador e sua natureza estacionária minimizam tensões resultantes de vibração.

Densidades de células superiores a 300 cpsi (46,5 cpcm²) são
25 possíveis, e têm sido produzidas, mas a resistência relativamente baixa do catalisador extrusado torna a extrusão de colméias de parede fina muito difícil. A fim de tirar vantagem das maiores densidades de células, é necessária a capacidade de criar paredes mais finas. Recentemente, o produto extrusado foi aplicado com sucesso em aplicações de caminhões de estrada a

densidades de células competitivas a um produto revestido. A resistência mecânica dessas colméias é significativamente pior do que do produto revestido, exigindo soluções conciliatórias tais como limitações na área frontal de blocos individuais e exigências de embalagem especiais para acomodar o produto de menor resistência.

A limitação não é tanto à tecnologia de criar paredes mais finas, mas, em vez disso, de criar paredes mais finas com resistência suficiente para impedir colapso estrutural da colméia. Uma maneira comum de melhorar a resistência da colméia é pelo uso de fibras cerâmicas. Essas fibras não formam uma rede tridimensional interconectada e não constituem por si uma estrutura independente. À medida que a densidade celular aumenta, fica mais difícil forçar as fibras através das menores aberturas da matriz. Assim, a capacidade de produzir paredes finas e a falta de uma rede estrutural interconectada limitam esta tecnologia. Outras técnicas tal como a adição de aglutinantes inorgânicos podem ser efetivas, mas sua presença pode levar a mudanças na porosidade da colméia. Em geral, à medida que aglutinantes orgânicos são adicionados na mistura da extrusão, a resistência do corpo verde aumenta, mas a porosidade e interconectividade dos poros são reduzidas. Assim, a fim de atingir a resistência da colméia, é feito um equilíbrio que reduz a efetividade do catalisador.

É uma meta contínua desenvolver um compósito catalisador com carregamento de composição de revestimento reativo e atividade catalítica suficiente para tratar gases de exaustão. Seria desejável prover compósitos catalíticos com material de composição de revestimento reativo dispostos predominantemente na parede do substrato e, se desejado, atingir cargas de até $7,0 \text{ g/in}^3$ ($427,2 \text{ kg/m}^3$) sem aumentar substancialmente a contrapressão.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Uma modalidade da invenção diz respeito a um artigo de

tratamento de gás compreendendo um substrato de fluxo atravessante compreendendo uma extremidade axial de entrada, uma extremidade axial de saída, elementos de parede com um comprimento que estende-se entre a extremidade axial de entrada até a extremidade axial de saída e uma pluralidade de canais de extremidade aberta axialmente encerrados definida pelos elementos de parede. Os elementos de parede têm uma porosidade de pelo menos 50 % e um tamanho de poro médio de pelo menos 5 microns e menos que cerca de 100 microns. A superfície das paredes tem uma rugosidade média definida por poros abertos na superfície das paredes. Um catalisador compósito na forma de uma composição de revestimento reativo contendo partículas com um tamanho de partícula médio maior que cerca de 3 microns é depositado substancialmente dentro dos elementos de parede, em que a rugosidade média da superfície dos elementos de parede permanece substancialmente inalterada antes do carregamento do catalisador dentro das paredes.

Em uma ou mais modalidades, uma parte substancial dos poros é interconectada nos elementos de parede, e estende-se através deles, e a composição de revestimento reativo fica localizada substancialmente dentro dos poros interconectados. Em uma ou mais modalidades, os poros têm um tamanho de poro médio maior que cerca de 20 microns e a porosidade das paredes sendo de até cerca de 70 %. Em outras modalidades, os poros têm um tamanho de poro médio maior que cerca de 30 microns e a porosidade das paredes é de até cerca de 70 %.

De acordo com certas modalidades, a um carregamento de composição de revestimento reativo de até cerca de $2,0 \text{ g/in}^3$ ($12,5 \text{ kg/m}^3$), os canais são substancialmente isentos de filetes. Em outras modalidades, a um carregamento de composição de revestimento reativo de até cerca de $2,5 \text{ g/in}^3$ ($15,6 \text{ kg/m}^3$), os canais apresentam uma perda na área seccional transversal depois do revestimento, comparado com um canal não revestido de menos de

cerca de 20 %. Ainda em outras modalidades, um carregamento de composição de revestimento reativo de até cerca de $7,0 \text{ g/in}^3$ ($427,2 \text{ kg/m}^3$), os canais têm área seccional transversal substancialmente maior, comparada com um canal de composição de revestimento reativo com o mesmo carregamento em um substrato tipo colméia com uma porosidade menor que cerca de 35 %.

Em uma ou mais modalidades, pelo menos cerca de 75 % da composição de revestimento reativo são localizados dentro dos elementos de parede. Em outras modalidades, pelo menos cerca de 90 % da composição de revestimento reativo ficam localizados dentro dos elementos de parede.

Em certas modalidades, o tamanho de partícula das partículas na composição de revestimento reativo é na faixa de cerca de 5 e 10 microns. Em uma ou mais modalidades, a adesão da composição de revestimento reativo no substrato é substancialmente melhorada quando comparada com um substrato com porosidade abaixo de 35 %.

Em uma ou mais modalidades, a composição de revestimento reativo contém um ou mais catalisadores para a redução de NOx na corrente de gás de exaustão. De acordo com uma modalidade, o catalisador contém um ou mais de um zeólito e de um aluminossilicato não zeolítico com uma estrutura CHA.

Em outras modalidades, o artigo é um conversor catalítico de armazenamento e liberação de NOx (NSR). Ainda em outras modalidades, o artigo é um catalisador de redução catalítica seletivo (SCR). De acordo com certas modalidades, o catalisador contém um ou mais de um zeólito natural, um zeólito sintético, faujasita, chabazita, clinoptilolita, mordenite, silicalite, zeólita X, zeólita Y, zeólita ultraestável Y, zeólita ZSM, ofretite, zeólita beta, zeólita USY, zeólita ZSM-20, zeólitas com uma estrutura CHA, chabazita e materiais SAPO. Em outras modalidades, o catalisador contém V_2O_5 . Ainda em outras modalidades, o artigo contém um material catalítico para a oxidação de CO e HC. Em outras modalidades, o material catalítico

compreende um componente de metal precioso em partículas do suporte de óxido(s) de metal.

Uma outra modalidade da invenção diz respeito a um artigo de tratamento de gás compreendendo um substrato de fluxo atravessante compreendendo uma extremidade axial de entrada, uma extremidade axial de saída, elementos de parede com um comprimento que estende-se entre a extremidade axial de entrada e a extremidade axial de saída e uma pluralidade de canais de extremidade aberta encerrados axialmente definida pelos elementos de parede com uma superfície axial e um interior de parede, os canais definindo uma seção transversal com uma área de canal não revestida, as paredes tendo uma porosidade de pelo menos 50 % e um tamanho de poros médio de pelo menos 5 microns e menos que cerca de 100. Um catalisador compósito na forma de uma composição de revestimento reativo contendo partículas com um tamanho de partículas médio maior que cerca de 5 microns e menor que cerca de 15 microns depositado a um carregamento de até 2,0 g/in³ (12,5 kg/m³) fica localizado substancialmente no interior da parede de maneira tal que a perda na área do canal mediante revestimento com a composição de revestimento reativo seja menor que cerca de 20 % da área do canal não revestida. Em uma modalidade, a perda na área do canal mediante revestimento com a composição de revestimento reativo é menor que cerca de 10 % da área de canal não revestida.

Um outro aspecto da invenção diz respeito a um método de tratar correntes de gás contendo poluentes com um artigo tal como aqui descrito. Um outro aspecto diz respeito a um método de formar um artigo catalítico compreendendo prover um substrato de fluxo atravessante compreendendo uma extremidade axial de entrada, uma extremidade axial de saída, elementos de parede com um comprimento que estende-se entre a extremidade axial de entrada e a extremidade axial de saída e uma pluralidade de canais de extremidade aberta axialmente encerrados definida pelos

elementos de parede com uma superfície axial e um interior de parede, os canais definindo uma seção transversal com uma área de canal não revestida, as paredes tendo uma porosidade de pelo menos 50 % e um tamanho de poros médio de pelo menos 5 microns e menos que cerca de 100; e imergir o substrato em um catalisador compósito na forma de uma lama contendo partículas com um tamanho de partícula médio maior que cerca de 5 microns e menor que cerca de 15 microns de forma que a lama forme uma composição de revestimento reativo depositada a um carregamento de até 2,0 g/in³ (12,5 kg/m³) substancialmente no interior da parede de maneira tal que a perda na área do canal mediante revestimento com a composição de revestimento reativo seja menor que cerca de 20 % da área do canal não revestida. De acordo com uma modalidade do método, a perda na área do canal mediante formação da composição de revestimento reativo é menor que cerca de 10 % do canal não revestido.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

A figura 1 é uma vista em perspectiva de um substrato cerâmico tipo colméia monolítico.

A figura 2 é uma vista de extremidade ampliada de um canal de um substrato cerâmico tipo colméia com um revestimento catalítico depositado nas paredes do canal de acordo com a tecnologia anterior.

As figuras 3A e 3B são imagens feitas de seções transversais polidas de colméias cerâmicas de cordierita de 4 mil (0,1 mm) de 400 células por polegada quadrada (cpsi) (930 a 62 células por centímetro quadrado) de acordo com a tecnologia anterior.

As figuras 4A e 4B são de uma colméia cerâmica de 8 mil (0,2 mm) de 360 cpsi (1.240 a 58 cpcm²) com uma porosidade de parede de cerca de 56 %.

As figuras 5-7 mostram fotografias de microscópio eletrônico de varredura de substratos tipo colméia de parede porosa preparados de

acordo com o exemplo 1;

As figuras 8-9 mostram fotografias de microscópio eletrônico de varredura de substratos tipo colméia convencionais preparados de acordo com o exemplo 2 comparativo.

5 A figura 10 é um gráfico que mostra a redução de NOx em função da temperatura para catalisadores dos exemplos 3 e 4 comparativos e exemplo 5.

A figura 11 é um gráfico mostrando atividade catalítica SCR de estado estacionário de exemplos 6, 8 e 9 comparativos e do exemplo 7.

10 A figura 12 é um gráfico mostrando a redução de NOx medida para os exemplos 6, 8 e 9 comparativos e o exemplo 7.

A figura 13 é um gráfico mostrando a queda de pressão medida através dos sistemas de exaustão para os exemplos 6, 8 e 9 comparativos e o exemplo 7.

15 As figuras 14A e 14B são fotografias de microscópio eletrônico de varredura de amostras preparadas de acordo com o exemplo 10.

As figuras 15A e 15B são fotografias de microscópio eletrônico de varredura de amostras preparadas de acordo com o exemplo 11 comparativo.

20 A figura 16 compara curvas de tempo de início de conversão de CO de duas colméias revestidas do exemplo 10 e do exemplo 11 comparativo.

A figura 17 compara curvas de tempo de início de conversão de HC de duas colméias revestidas do exemplo 10 e do exemplo 11 comparativo.

25 A figura 18 compara tempo de início de conversão de HC de duas colméias revestidas do exemplo 12 e do exemplo 13 comparativo.

A figura 19 compara o tempo de início de conversão de CO de duas colméias revestidas do exemplo 12 e do exemplo 13 comparativo.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Antes de descrever diversas modalidades exemplares da invenção, deve-se entender que a invenção não está limitada aos detalhes de construção ou etapas de processo apresentadas na descrição seguinte. A invenção é suscetível a outras modalidades e pode ser praticada ou realizada de várias maneiras.

Uma ou mais modalidades da presente invenção dizem respeito a um catalisador compósito compreendendo material catalítico depositado dentro das paredes porosas de um substrato tipo colméia, em particular um substrato tipo colméia de fluxo atravessante. Os catalisadores compósitos providos de acordo com modalidades da invenção são usados no tratamento de gás de exaustão de motores, por exemplo, motores de automóveis. Os catalisadores compósitos podem ser usados como catalisadores de oxidação e redução, por exemplo, catalisadores SCR.

Em uma modalidade específica, é provido um catalisador/substrato melhorado para a remoção de NOx por meio de redução catalítica seletiva usando amônia. A melhoria compreende um catalisador SCR revestido com um suporte de fluxo atravessante tipo colméia cerâmico de alta porosidade. De acordo com uma ou mais modalidades, o suporte tem as seguintes propriedades: uma grande fração de poros interconectados; a porosidade do material da parede é maior que cerca de 50 % e até cerca de 70 % de porosidade; um tamanho de poros médio maior que 20 microns, por exemplo, maior que 25 microns, mais especificamente maior que cerca de 30 microns, e mais particularmente maior que cerca de 40 microns, mas menor que cerca de 100 microns; e uma distribuição de tamanho de poros ampla.

Embora uma modalidade específica diga respeito a um catalisador SCR, outros catalisadores estão dentro do escopo da invenção, por exemplo, catalisadores de oxidação e também talvez catalisador para remover NOx pela absorção e redução periódica. Isto também incluiria materiais

projetados para absorção física de hidrocarbonetos e NOx.

De acordo com modalidades da presente invenção, é provido um sistema ou artigo de tratamento de gás de exaustão contendo um elemento catalítico ou conversor catalítico compreendendo um substrato compreendido de canais delimitados por paredes axiais que estendem-se longitudinalmente que tem camadas de composição de revestimento reativo depositadas dentro das paredes do elemento catalítico, cada qual contendo um ou mais catalisadores para a eliminação de poluentes.

Catalisadores para a redução seletiva de NOx usando amônia são bem conhecidos e usados comercialmente em muitas formas. Catalisadores SCR são usados em formas tais como colméias extrusadas homogêneas, colméias cerâmicas revestidas, malha de metal revestido e incorporada em papéis cerâmicos. As muitas formas de uso surgem da aplicação de catalisadores SCR em muitas diferentes indústrias e da extensiva otimização para aplicações específicas. Catalisador SCR tem também sido preparado como particulado ou revestido em meio de suporte para aplicações de leito empacotado.

Catalisadores SCR estão sendo usados em uma aplicação relativamente nova, o controle de NOx de motores de combustão interna de estrada. A aplicação de catalisadores SCR a motores de combustão interna tem apresentado um novo conjunto de condições operacionais que deve ser otimizado para melhor utilização da tecnologia. Quando aplicado a carregadores de estrada acionados por motores de combustão interna, o catalisador SCR deve prover remoção de NOx muito alta, longa vida e resistir a tensões mecânicas resultantes de vibração e gradientes térmicos.

Catalisadores operam em dois regimes, limitação de transferência de massa e limitação cinética. Grosseiramente, quando se opera sob controle de transferência de massa, a atividade geral do catalisador/suporte depende de com que velocidade os reagentes podem ser

transferidos para a superfície do catalisador. Conversão mais alta é conseguida reduzindo-se a resistência à transferência de reagente para a superfície do catalisador. A reação química ocorre imediatamente com o contato com a superfície do catalisador. A redução da resistência à transferência de massa em geral envolve tornar a distância de difusão menor possível. Em colméias, isto é conseguido usando altas densidades de células ou grandes volumes de catalisador. Em leitos empacotados, limitações de transferência de massa são reduzidas usando grandes volumes de leito ou usando partículas menores.

No outro extremo, catalisadores podem operar sob o que é referido como controle cinético. Neste caso, as velocidades de reação são lentas o bastante para que a reação geral não seja limitada pela velocidade na qual os reagentes podem chegar ao catalisador. A velocidade de reação geral é controlada pela velocidade da reação química na superfície do catalisador. Nessas condições, reagentes podem difundir por todo o volume do catalisador. A velocidade de reação química e, conseqüentemente, a velocidade da reação geral, tornam-se dependentes do volume de catalisador no sistema.

Para um dado catalisador e volume de catalisador, a temperatura exerce o papel mais importante na determinação se o catalisador está operando em condição de controle de transferência de massa ou cinético. A temperatura é importante em virtude de a velocidade da reação química aumentar exponencialmente com a temperatura. Portanto, temperaturas mais baixas favorecem o controle cinético, ao passo que os efeitos da transferência de massa são tipicamente encontrados a temperaturas mais altas. A maioria dos catalisadores SCR opera com uma combinação de controle cinético e de transferência de massa. A baixa temperatura, onde as cinéticas da reação são mais lentas, catalisadores SCR ficam sob controle cinético, ao passo que, a temperaturas mais altas, a transferência de massa pode tornar-se importante.

Motores diesel de estrada podem operar em uma faixa de temperaturas muito ampla, conseqüentemente um catalisador SCR que deve remover NOx em toda a faixa operacional do motor estará tanto sob controle cinético quanto de transferência de massa, dependendo das condições do motor. Seria desejável
5 prover um catalisador SCR que operasse efetivamente por toda esta ampla faixa de condições.

Sobrepostas a essas exigências para atividade química ideal estão características específicas da aplicação. Por exemplo, essas podem incluir resistência ao desgaste em ambientes de alta sujeira, resistência
10 mecânica para suportar forças resultantes de vibração, resistência a venenos químicos e estabilidade a excursões a altas temperaturas. É necessário equilibrar a otimização para atividade química com exigências específicas da aplicação para conseguir o melhor produto.

De acordo com uma ou mais modalidades da invenção, o uso
15 de um suporte de colméia resistente e leve cuja estrutura de parede consiste em uma armação esquelética tridimensional interconectada permite obter um alto carregamento de catalisador no suporte. Esta armação esquelética aberta permite a difusão de reagentes e produtos químicos através da espessura da parede da colméia. Como discutido anteriormente, um exemplo de uma
20 aplicação da tecnologia é para catalisadores ECR melhorados. Outras aplicações são também possíveis, que usam catalisadores de metais preciosos (PM). Nesses catalisadores, uma maneira de manter uma alta dispersão de metais preciosos é abaixar a concentração de metal precioso no suporte, aumentando ainda a quantidade total de suporte. Assim, a concentração de
25 metal precioso (PM) por volume de produto revestido permanece a mesma, mas a concentração por volume do suporte ou por área unitária de suporte diminui. O PM ou outro componente ativo adequado pode ser aplicado como uma pós-imersão ou ser incorporado na lama.

Colméias cerâmicas atuais tais como as fabricadas pela

Corning e HGK podem obter densidades de células maiores que 1.000 cpsi (155 cpcm²). Densidade de células a este respeito refere-se ao número de canais por área unitária. Para minimizar a queda de pressão, a espessura de parede pode ser muito pequena, menor que 0,003 polegada (0,076 mm). Em geral, à medida que a densidade celular diminui, isto é, o tamanho de célula fica maior, a espessura de parede aumenta.

Tipicamente, paredes de colméia têm porosidade variando de 30 a 45 %. Somente uma pequena fração desses poros é interconectada, e muito poucos poros são interconectados no canal principal ou superfície dos elementos de parede. Conseqüentemente, a maior parte da porosidade da parede é inacessível ao revestimento do catalisador e limita a quantidade de catalisador que pode ser incorporada nas paredes da colméia.

Quando revestidas com um catalisador, as partículas de catalisador se acumulam na superfície da parede. Uma fração relativamente pequena do catalisador disponível reside nos poros. A quantidade de catalisador que pode ser revestida em uma parede de colméia é limitada pela espessura do revestimento. Um revestimento espesso leva a restrições no canal e, conseqüentemente, maiores perdas de pressão em serviço. Um revestimento espesso pode também levar a problemas de adesão de catalisador.

No caso extremo, um alto carregamento de catalisador altera a área da superfície geométrica do canal da colméia. A perda de área superficial geométrica ocorre se o carregamento de catalisador mudar a geometria do canal de quadrada para redonda. Isto ocorre quando o revestimento de catalisador inicialmente enche as quinas da colméia, alterando a seção transversal de quadrada para redonda. Assim procedendo, isto reduz a área da superfície geométrica da colméia em 21 %. Neste nível de redução, uma colméia de 400 cpsi (62 cpcm²), com canais redondos, teria menos área superficial geométrica menor que uma colméia de 300 cpsi (47 cpcm²) com

canais quadrados. Assim, muito das vantagens de usar a alta densidade celular é perdida.

Modalidades da invenção evita este problema ajustando a espessura e porosidade da parede para atingir o alto carregamento de catalisador desejado sem alterar a forma dos canais da colméia. O catalisador primeiro enche a porosidade da parede, e então é agrupado nas paredes e quinas da colméia. Com efeito, a parede porosa age para direcionar a lama de catalisador para as paredes da colméia. Com uma maior porosidade de parede do que em substratos de colméia cerâmicos convencionais, um carregamento de catalisador muito maior pode ser carregado na parede. O alto grau de interconectividade significa que uma parte significativamente maior do catalisador fica disponível para reação química, com gases escoando através dos canais do substrato de colméia.

De acordo com modalidades da invenção, um alto carregamento de catalisador é conseguido sem alterar a geometria do canal da colméia. Isto fornece benefícios de baixa temperatura de alto carregamento de catalisador sem comprometer a área superficial geométrica para o regime de temperatura no qual a reação é controlada pela transferência de massa.

A capacidade de colocar uma grande fração do carregamento de catalisador total nas paredes reduz o risco de o catalisador se perder, tanto por causa do revestimento excessivamente espesso quanto por meio de erosão pelas correntes de processo. A colméia fornece uma estrutura esquelética tridimensional que é resistente a erosão de particulados. Isto representa uma melhoria em relação a catalisadores preparados como colméias homogêneas, uma vez que a borda de avanço da colméia é erodida por partículas de cinza a alta velocidade. A invenção proposta também então fornece uma vantagem em correntes sujas tais como aquelas de usinas de energia a carvão. A este respeito, a prevenção de perda de catalisador resultante de erosão de cinza, a invenção não está limitada a catalisador SCR, mas poderia ser aplicável a

qualquer catalisador que opera a ambientes de alta sujeira.

Em aplicações que usam a colméia como filtros de fluxo de parede, bloqueando canais alternativos, a queda de pressão é reduzida aumentando-se a porosidade da parede. Entretanto, para manter a eficiência de filtração, o tamanho de poros médio deve ser tipicamente menor que 20 microns com uma distribuição de tamanho de poros estreita. A presença de grandes poros tanto em decorrência de uma ampla distribuição de tamanhos de poros quanto de um grande tamanho de poros médio deve ser evitada, uma vez que o fluxo ocorre preferencialmente através desses poros maiores, levando a menor eficiência de filtração. Portanto, a combinação ideal de porosidade, tamanho de poro e interconectividade é diferente para aplicações de filtro em relação a aplicações de fluxo atravessante.

Modalidades da invenção propõem uma distribuição de tamanhos de poros muito mais ampla do que previamente revelada na literatura. A distribuição de tamanhos de poros mais ampla surge de uma nova maneira de ver a interação catalisador – suporte. A tecnologia anterior descreveu o catalisador revestido no suporte. A analogia à pintura é uma maneira usual de descrever a tecnologia e a estrutura de catalisador resultante no suporte. Pela implementação de modalidades da invenção, o conceito de revestimento é rejeitado e, em vez disso, é substituído por uma rede interpenetrante de catalisador e suporte. Em modalidades da invenção, tanto o catalisador quanto o suporte formam redes tridimensionais interconectadas. O substrato serve para prover a armação e a resistência necessárias. O tamanho de poros médio e a distribuição de tamanhos de poros são intencionalmente ampliados para facilitar a penetração do catalisador bem na estrutura da parede e durante o serviço para facilitar a transferência de massa de reagentes e produtos para toda a área do catalisador. De acordo com uma ou mais modalidades, poros maiores que 30 microns, mas menores que 250 microns facilitam esta transferência de massa.

De acordo com uma ou mais modalidades, o carreador compreende uma estrutura de colméia cerâmica. Um carreador adequado é um carreador monolítico do tipo que tem uma pluralidade de passagens de fluxo de gás paralelas e finas que estende-se através de uma face de entrada ou de saída do carreador, de maneira tal que passagens fiquem abertas para o escoamento de fluido através delas. As passagens, que são essencialmente caminhos retos de sua entrada de fluido para sua saída de fluido, são definidas por paredes. Ao contrário dos conversores catalíticos convencionais nos quais o material catalítico é revestido como um "composição de revestimento reativo" nas superfícies da parede de forma que os gases que escoam através das passagens façam contato com o material catalítico de acordo com modalidades da presente invenção, uma grande proporção do revestimento é depositada dentro das paredes porosas do substrato de colméia. Tais estruturas podem conter de cerca de 60 a cerca de 1.200 ou mais aberturas de entrada de gás (isto é, "células") por polegada quadrada (16 a 310 por decímetro quadrado) de seção transversal.

O carreador cerâmico pode ser feito de qualquer material refratário adequado, por exemplo, cordierita, cordierita- α alumina, nitreto de silício, carboneto de silício, mulita de zircônio, espodumênio, alumina-sílica magnésia, silicato de zircônio, silimanita, silicatos de magnésio, zircônio, petalite, alumina α , aluminossilicatos e similares.

Composições de revestimento reativo

Como é de conhecimento na tecnologia, componentes catalíticos tipicamente compreendem metais preciosos tais como platina, paládio, ródio e/ou rutênio depositados em um suporte. Um suporte adequado é um óxido de metal refratário de alta área superficial. Em uma modalidade específica, o carregamento da composição de revestimento reativo sobre as paredes do substrato do carreador é entre cerca de 1,4 g/in³ (85,4 kg/m³) e 7,0 g/in³ (427,2 kg/m³) e, mais particularmente, na faixa de cerca de 2,0 g/in³

(12,5 kg/m³) a cerca de 7,0 g/in³ (427,2 kg/m³). Exemplos de óxidos de metal refratário de alta superfície incluem, mas sem limitações, um óxido de metal refratário de alta superfície tais como alumina, sílica, titânia e zircônia e suas misturas. O óxido de metal refratário pode consistir ou conter um óxido misturado tais como sílica-alumina, aluminossilicatos que podem ser amorfos ou cristalinos, alumina-zircônia, alumina-crômica, alumina-céria e similares. Um óxido de metal refratário exemplar compreende alumina gama com uma área superficial específica de cerca de 50 a cerca de 300 m²/g e que está presente em um carregamento de cerca de 2,0 a cerca de 7,0 g/in³ (125 a 427,2 kg/m³).

A composição de revestimento reativo pode incluir adicionalmente um ou mais estabilizantes/promotores. Estabilizantes adequados incluem um ou mais óxidos de metal não redutível em que o metal é selecionado do grupo que consiste em bário, cálcio, magnésio, estrôncio e suas misturas. Em uma ou mais modalidades, o estabilizante compreende um ou mais óxidos de bário e/ou estrôncio. Promotores adequados incluem um ou mais óxidos não redutíveis, ou metais terras raras, selecionados do grupo que consiste em lantânio, neodímio, praseodímio, ítrio, zircônio, samário, gadolínio, disprósio, itérbio, nióbio e suas misturas.

A composição de revestimento reativo pode também incluir componentes de armazenamento de oxigênio tal como ceria contendo ceria/zircônia compósito com ceria variando de cerca de 3 % a 100 % em porcentagem em peso, por exemplo, 5 % a 55 % de ceria no compósito.

Os elementos catalíticos de acordo com uma ou mais modalidades da invenção podem ser mais facilmente percebidos pela referência às figuras, que são de natureza meramente exemplar e de forma nenhuma se destina a limitar a invenção ou sua aplicação e usos. Referindo-se em particular às figuras 3A e 3B que são imagens feitas de seções transversais polidas de colméias de cerâmica de cordierite de 4 mil (0,1 mm) de 400

células por polegada quadrada (cpsi) (62 células por centímetro quadrado) de acordo com a tecnologia anterior. A porosidade da parede é cerca de 35 %. Nessas fotografias, porosidade dentro da parede da colméia aparece como regiões escuras. A cerâmica de cordierita são as regiões claras. Note que, quando a parede tem porosidade significativa, a maior parte desses poros não comunica com o canal de gás. Isto significa que gases não podem difundir facilmente do canal da colméia para o interior da colméia.

Ao contrário, as figuras 4A e 4B são de uma colméia cerâmica de 8 mil (0,2 mm) de 360 cpsi (56 cpcm²) com uma porosidade da parede de cerca de 56 %. Fica óbvio a partir de uma comparação com as figuras 3A e 3B com as figuras 4A e 4B que a espessura de parede é maior e a porosidade é maior. Note também que a maior parte da porosidade nas figuras 4A e 4B é interconectada, permitindo que fluidos sejam facilmente transportados dentro da parede da colméia.

Preparação do Catalisador Compósito

O catalisador compósito da presente invenção pode ser facilmente preparado por processos bem conhecidos da tecnologia anterior. Um processo representativo está apresentado a seguir.

Para a composição de revestimento reativo, partículas finalmente divididas de um óxido de metal refratário de alta área superficial tal como alumina gama é empastado em um carreador apropriado, por exemplo, água. O carreador pode então ser imerso uma ou mais vezes em tal lama, ou a lama pode ser depositada nas paredes do carreador, de maneira tal que fique depositado no carreador o carregamento desejado do óxido de metal, por exemplo, cerca de 2,0 a cerca de 7,0 g/in³ (125 a 427,2 kg/m³). Para incorporar componentes tal como paládio, ou paládio e platina, estabilizantes e/ou promotores, tais componentes podem ser incorporados na lama como uma mistura de componentes ou complexos solúveis em água ou dispersáveis em água. Em seguida, o carreador da colméia com a composição

de revestimento reativo carregada nas paredes é calcinada pelo aquecimento, por exemplo, a 500 – 600°C por cerca de 1 a cerca de 3 horas. Tipicamente, o componente paládio é utilizado na forma de um composto ou complexo para tingir dispersão do componente no suporte de óxido de metal refratário, por exemplo, alumina ativada. Com os propósitos da presente invenção, o termo "componente paládio" significa qualquer composto, complexo ou similares que, mediante calcinação ou seu uso, se decompõe ou de outra forma é convertido a uma forma cataliticamente ativa, normalmente o metal ou o óxido de metal. Compostos solúveis em água ou compostos ou complexos dispersáveis em água do componente metal podem ser usados, desde que o meio líquido usado para impregnar ou depositar o componente metal nas partículas de suporte de óxido de metal refratário não reajam adversamente com o metal ou seu composto ou seus complexos ou outros componentes que podem estar presentes na composição do catalisador e que é capaz de ser removido do componente metal pela volatilização ou decomposição mediante aquecimento e/ou aplicação de um vácuo. Em alguns casos, o término da remoção do líquido pode não ocorrer até que o catalisador seja colocado em uso e submetido a altas temperaturas encontradas durante operação. Em geral, tanto do ponto de vista de economia quanto de considerações ambientais, soluções aquosas de compostos ou complexos solúveis de metais do grupo platina são utilizados. Por exemplo, compostos adequados de nitrato de paládio ou cloreto de paládio, cloreto de ródio, nitrato de ródio, cloreto de hexamina ródio, etc. Durante a etapa de calcinação, ou pelo menos durante a fase inicial de uso do compósito, tais compostos são convertidos em uma forma cataliticamente ativa do metal ou de um composto deste.

Um método adequado de preparar uma composição de revestimento reativo para um compósito catalisador de acordo com modalidades da invenção é preparar uma mistura de uma solução de compostos de metais preciosos e pelo menos um suporte de óxido de metal

refratário de grande área superficial finamente dividido, por exemplo, alumina gama, que é suficientemente seco para absorver substancialmente toda a solução para formar um sólido molhado que posteriormente é combinado com água para formar uma lama revestível. Em uma ou mais modalidades a lama é

5 ácida, com um pH de cerca de 2 a menos que 7. O pH da lama pode ser reduzido pela adição de uma quantidade menor de um ácido inorgânico ou orgânico tais como clorídrico ou nítrico, ou ácido orgânico tal como ácido carboxílico tais como ácido acético, ácido tartárico, ácido succínico ou ácido oxálico à lama. Em seguida, se desejado, compostos solúveis em água ou

10 dispersáveis em água de componentes de armazenamento de oxigênio, por exemplo, compósito de cério-zircônio, um estabilizante, por exemplo, acetato de bário, e um promotor, por exemplo, nitrato de lantânio, pode ser adicionado à lama.

Em uma modalidade, a lama é em seguida reduzida de

15 tamanho para fazer com que substancialmente todos os sólidos tenham tamanhos de partícula menores que cerca de 20 microns, isto é, entre cerca de 5-15 microns no diâmetro médio. A redução do tamanho pode ser realizada em um moinho de esferas ou outro equipamento similar, e o teor de sólidos da lama pode ser, por exemplo, cerca de 20-60 % em peso, mais particularmente

20 cerca de 35-45 % em peso.

Composições SCR

Composições de catalisador SCR adequadas são descritas, por exemplo, nas patentes U.S. 4.961.917 (patente '917) e 5.516.497, que estão ambas por meio disto incorporadas pela referência nas suas íntegras. As

25 composições reveladas na patente '917 incluem um ou ambos de um promotor de ferro e de cobre presente em um zeólito em uma quantidade de cerca de 0,1 a 30 por cento em peso, especificamente cerca de 1 a 5 por cento em peso do peso total do promotor mais zeólito. Além da sua capacidade de catalisar a redução de NOx com NH₃ em N₂, as composições reveladas podem também

promover a oxidação de NH_3 em excesso com O_2 especialmente para aquelas composições com maiores concentrações de promotor.

Zeólitos usados em tais composições são resistentes ao envenenamento por enxofre, sustentam alto nível de atividade para o processo

5 SCR e são capazes de oxidação de excesso de amônia com oxigênio. Esses zeólitos têm um tamanho de poro grande o bastante para permitir movimento adequado das moléculas de reagente NO e NH_3 no sistema de poros e as moléculas do produto H_2 e H_2O fora do sistema de poros na presença de moléculas de óxido de enxofre resultante do envenenamento por enxofre a

10 curto prazo e/ou depósitos de sulfato resultantes de envenenamento por enxofre a longo prazo. O sistema de poros de tamanho adequado é interconectado em todas três dimensões cristalográficas. Como é bem conhecido pelos versados na tecnologia de zeólitos, a estrutura cristalina de zeólitos apresenta uma estrutura de poros complexa com conexões,

15 interseções e similares recorrentes mais ou menos regulares. Poros com uma característica particular, tal como um dado diâmetro ou configuração seccional transversal são considerados unidimensionais, se esses poros não interceptarem com outros poros similares. Se os poros interceptarem somente dentro de um dado plano com outros poros similares, os poros dessa

20 característica são considerados interconectados em duas dimensões (cristalográficas). Se os poros se interceptarem com outros poros similares que ficam dispostos tanto no mesmo plano quanto em outros planos, tais poros similares são considerados interconectados em três dimensões, isto é, são "tridimensionais". Observou-se que zeólitos que são altamente resistentes

25 ao envenenamento por sulfato e que dão boa atividade tanto para o processo SCR quanto a oxidação de amônia com oxigênio, e que retêm boa atividade mesmo quando sujeitos a altas temperaturas, condições hidrotérmicas e venenos de sulfato, são zeólitos que têm poros que apresentam um diâmetro de poro de pelo menos cerca de 7 angstrons e que são interconectados em três

dimensões. Sem querer ficar preso a nenhuma teoria específica, acredita-se que a interconexão de poros de pelo menos 7 angstrons de diâmetro em três dimensões forneça boa mobilidade de moléculas de sulfato por toda a estrutura de zeólito, permitindo assim que moléculas de sulfato sejam liberadas do catalisador para liberar um grande número de sítios adsorventes disponíveis para moléculas de NO_x e NH₃ do reagente e moléculas de NH₃ e O₂ do reagente. Qualquer zeólito que atenda os critérios apresentados é adequado para uso nas práticas da presente invenção; zeólitos específicos que atendem esses critérios são USY, Beta e ZSM-20. Outros zeólitos podem também satisfazer os critérios supramencionados, por exemplo, zeólitos com a estrutura CHA tal como chabazita. Adicionalmente, aluminossilicatos não zeolíticos com a estrutura CHA tais como materiais SAPO podem também ser usados de acordo com modalidades da invenção.

Catalisadores SCR não contendo zeólitos são também bem conhecidos e amplamente usados. Composições típicas são descritas na patente dos Estados Unidos N° 4.010.238 e 4.085.193, os conteúdos nas íntegras dessas patentes estão aqui incorporados pela referência. Composições usadas comercialmente, especialmente em aplicações móveis, compreendem TiO₂ no qual WO₃ e V₂O₅ foram dispersas em concentrações variando de 5 a 20 % em peso e 0,5 a 6 % em peso, respectivamente. Esses catalisadores podem conter outros materiais inorgânicos tais como SiO₂ e ZrO₂ que agem como aglutinantes e promotores.

A temperatura de uso superior desses catalisadores de TiO₂ é tipicamente não tão alta quanto dos catalisadores a base de zeólito, mas, para aplicações nas quais o catalisador SCR não é exposto a temperaturas de regeneração de filtro de fuligem (por exemplo, superiores a cerca de 600°C), o catalisador a base de TiO₂ oferece uma excelente combinação de alto desempenho, resistência ao envenenamento pelo enxofre e resistência a outros venenos químicos.

Além do mais, catalisadores contendo metais preciosos foram propostos como catalisadores SCR, por exemplo, tal como descrito nas patentes U.S. 2.975.025 e patente dos Estados Unidos N° 3.328.115.

Os exemplos não limitantes seguintes devem servir para
5 ilustrar várias modalidades da presente invenção.

Exemplo 1 e exemplo #2 comparativo

Uma lama de um zeólito de troca iônica foi preparada adicionando-se aproximadamente 1 kg de torta de filtro de zeólito a 215 g de água DI para formar uma lama com 44,8 % de sólidos. Depois de trituração
10 rapidamente em um moinho contínuo, 90 % das partículas tiveram um diâmetro menor que 8,2 microns, determinado por difração laser. Um aglutinante de zircônia foi adicionado a um carregamento de 5 % de ZrO_2 e os sólidos da lama ajustados a 43,2 %.

Núcleos cerâmicos de aproximadamente 1 polegada de
15 diâmetro x 5 polegadas de comprimento foram cortados de colméias maiores. Todas as amostras tiveram uma densidade de células nominal de 300 células por polegada quadrada (78 células por decímetro quadrado). As colméias de alta porosidade descritas no exemplo 1 tiveram uma espessura de parede de 0,012 polegada (0,30 mm), enquanto a colméia de referência padrão do
20 exemplo 2 comparativo teve uma espessura de parede de 0,008 polegada (0,20 mm).

Múltiplos núcleos para cada porosidade de parede foram revestidos por imersão do núcleo na lama e então remoção da lama em excesso com ar comprimido. Esses núcleos foram secos e então calcinados a
25 450°C por uma hora. A quantidade de catalisador coletada durante o revestimento foi calculada a partir do peso da colméia aumentado depois da calcinação e é expresso como gramas por polegada cúbica de colméia. Depois de um revestimento, o carregamento de composição de revestimento reativo nos substratos de alta porosidade do exemplo 1 foi 1,84 g/in³ (112,3 kg/m³),

enquanto a colméia de porosidade padrão do exemplo 2 comparativo foi 1,39 g/in³ (84,8 kg/m³).

Uma porção da colméia revestida foi cortada, fundida em uma resina de epóxi e polida. A seção polida foi examinada em um microscópio eletrônico de varredura para determinar a distribuição do catalisador dentro da colméia.

Um conjunto separado de amostras foi avaliado para determinar até que ponto o catalisador adere na colméia cerâmica. A capacidade de uma formulação de catalisador permanecer na colméia durante serviço é uma propriedade útil para avaliar o sucesso do catalisador. O catalisador revestido foi imerso em um banho de água com agitação ultrassônica. A energia ultrassônica agiu para promover a quebra do catalisador revestido da colméia cerâmica.

A pesagem da parte antes e depois deste tratamento deu uma indicação de até que ponto o catalisador aderiu na colméia. Tipicamente, perdas de peso de menos de 2 %, com base apenas no peso do catalisador revestido, são aceitáveis. Uma maior perda de peso exige reformulação do catalisador com perdas potenciais de atividade de um carregamento de aglutinante mais alto.

Os resultados deste teste mostraram que o catalisador citado revestido nos substratos de maior porosidade do exemplo 1 apresentou perdas de composição de revestimento reativo de menos de 1 %, enquanto o mesmo catalisador revestido na colméia de referência padrão do exemplo 2 comparativo apresentou 6 % de perda de composição de revestimento reativo.

As figuras 5-7 mostram fotografias de microscópio eletrônico de varredura de substratos de colméia de parede porosa preparados de acordo com o exemplo 1. A figura 5 é uma ampliação de 50 X mostrando muito pouca composição de revestimento reativo nas superfícies do canal da colméia, e muito pouca filetagem do tipo mostrado na figura 2, exceto por um

pequeno filete no canto direito superior do canal. O revestimento, mostrado no sombreamento cinza mais escura, é distribuído por toda a parede da colméia. A figura 6 é uma ampliação de 100 X mostrando a interseção de quatro canais e, novamente, filetagem essencialmente não existe, e o
5 revestimento está mostrado uniformemente distribuído nas paredes da colméia. A figura 7 é uma ampliação de 500 X de uma seção de uma parede da colméia mostrando a distribuição pesada da composição de revestimento reativo dentro da parede da colméia.

As figuras 8-9 mostram fotografias de microscópio eletrônico
10 de varredura de substratos de colméia convencionais preparados de acordo com o exemplo 2 comparativo. A figura 8 mostra uma ampliação de 50 X de um único canal e os canais em volta. Similar à vista mostrada na figura 2, cada canto contém um filete grande, e o revestimento está ocultando uma
15 parte substancial do canal geometricamente quadrado até o ponto que mediante revestimento os filetes fazem com que o canal revestido tenha uma seção transversal substancialmente redonda. A figura 9 é uma ampliação de 100 X mostrando a interseção de quatro canais e, novamente, cada canto dos quatro canais mostrados contém um filete substancial. Além do mais, pouco revestimento está mostrado distribuído dentro da parede da colméia.

20 Um estudo das microfotografias revela que os catalisadores preparados de acordo com modalidades da presente invenção apresentam carregamento de composição de revestimento reativo substancialmente dentro da parede do substrato, com pouco ou nenhum revestimento nas superfícies das paredes exteriores. Filetes menores foram observados em algumas
25 amostras, mas os substratos porosos revestidos foram no geral isentos de filetes.

Por outro lado, as figuras 8-9 mostram que o revestimento cobre a superfície da parede exterior com filetes substanciais, similar à estrutura representada na figura 2.

Efeitos de revestimento de catalisador nas dimensões do canal poderiam ser facilmente seguidas pela diagonal do canal medido. Catalisador que é coletado nos cantos reduz a abertura do canal quando medida através da diagonal do canal. Conforme pode-se ver facilmente pelas figuras, para as

5 colméias de parede padrão revestidas, a razão da diagonal do canal com e sem revestimento dos catalisadores foi cerca de 75 %. Note que uma medição das dimensões do canal feita ao longo do ponto médio da seção transversal do canal não teria apresentado redução na dimensão do canal em decorrência do revestimento.

10 O exame da figuras 5 até 7 também demonstra como esses substratos de alta porosidade podem agir para direcionar o catalisador sobre toda a área geométrica do canal da colméia. Considere a figura 8, uma fotomicrografia de uma colméia de porosidade padrão revestida. Perto do ponto intermediário existe uma quantidade muito pequena de catalisador na

15 parede da colméia e praticamente nenhum catalisador na parede. Indo mais para perto do canal adjacente, a quantidade de catalisador aumenta o efeito do filete. Esta variação no carregamento de catalisador com a posição pode afetar a atividade catalítica geral do conversor catalítico. Fora dos cantos, uma perda de atividade catalítica (expressa como taxa por unidade de massa) tem um

20 maior efeito do que a mesma perda de atividade nos cantos, uma vez que a quantidade de material inicial é muito maior nos cantos. Assim, uma parte significativa da área da colméia geométrica é perdida levando a uma menor atividade catalítica por volume unitário da colméia. Para compensar, o carregamento de catalisador deve ser aumentado ainda mais, ou o volume da

25 colméia revestida geral aumentado. Ambos aumentam o custo do sistema final e são portanto indesejáveis.

Assim, um substrato cerâmico extrusado de colméia cerâmica com poros interconectados do tipo mostrado nas figuras 5-7 faz com que a composição de revestimento reativo seja disposta predominantemente nas

paredes do substrato. De acordo com certas modalidades, mais que cerca de 75 % da composição de revestimento reativo ficam dispostos dentro das paredes e, conforme pode-se ver pelas figuras 5-7, mais que cerca de 80 %, por exemplo, mais que cerca de 90 % e mais que cerca de 95-99 % da
5 composição de revestimento reativo ficam dentro das paredes do substrato. Espera-se que, quando o catalisador preencha as paredes do substrato, cerca de 1 a cerca de 1,4 g/in³ (61 a 85,4 kg/m³) de revestimento possa ficar disposto dentro das paredes do substrato. Por causa da natureza porosa, espera-se que carregamentos de catalisador maiores que 2,5 g/in³ (15,6
10 kg/m³), por exemplo, maiores que 3,0, 4,0, 5,0 e até cerca de 7 g/in³ (183,1; 244,1 e 427,2 kg/m³) possam ser obtidos carregando as paredes e revestindo as superfícies das paredes. Em geral, muito pouca trinca, ou substancialmente nenhuma trinca ou deslaminação, foi observada para amostras preparadas de acordo com modalidades da invenção, mostrado nas figuras 5-7. Os substratos
15 de acordo com modalidades da invenção têm um tamanho de poros médio de 30 a 100 microns. Composições de revestimento reativo com um tamanho de partícula médio maior que cerca de 5 microns e tipicamente entre 5 e 10 microns preenche os poros das amostras porosas, mas revestidas pelas paredes das amostras convencionais mostradas nas figuras 8-9.

20 As amostras preparadas de acordo com modalidades da presente invenção demonstraram substancialmente nenhuma perda na área geométrica dos canais da colméia. De acordo com modalidades da invenção, a perda de área de canal é menor que cerca de 20 %, por exemplo, menor que cerca de 10 %, especificamente menor que cerca de 5 %, e mais
25 especificamente menor que cerca de 1 % da área geométrica do canal. Por outro lado, as amostras mostradas nas figuras 8-9 mostraram uma perda de cerca de 21 % da área geométrica por causa dos filetes e do revestimento das paredes.

Adicionalmente, as microfotografias mostram que, para as

amostras preparadas de acordo com modalidades da presente invenção (figuras 5-7), a rugosidade média das superfícies da parede foi substancialmente inalterada depois do carregamento das paredes com composição de revestimento reativo. Por outro lado, as amostras mostradas nas figuras 8-9 foram revestidas, mudando substancialmente a rugosidade média das superfícies da parede.

A capacidade de atingir alto carregamento de composição de revestimento reativo e relacionamento entre o carregamento de catalisador e o desempenho do catalisador está demonstrada nos três exemplos seguintes.

Nos exemplos 3 e 4 comparativos, o mesmo zeólito de Fe dos exemplos 1 e 2 foi aplicado em uma composição de revestimento reativo em uma colméia de 400 células por polegada quadrada (103 células por decímetro quadrado) com uma espessura de parede de 0,006 polegada (0,15 milímetro) e uma porosidade de parede de 35 %. Esta colméia é típica da tecnologia atual. No exemplo 3 comparativo, um carregamento de catalisador de 2,5 g/in³ (152, kg/m³) foi atingido e, no exemplo 4 comparativo, um carregamento de catalisador de 3,0 g/in³ (183,1 kg/m³) foi atingido. Tentativas de revestir maiores cargas não foram bem sucedidas por causa da obstrução do canal durante o revestimento. No exemplo 5, uma colméia de 5 a 360 células por polegada quadrada com uma porosidade de parede maior que 50 % foi facilmente revestida a um carregamento de composição de revestimento reativo de 43,0 g/in³ (2624 kg/m³) sem obstrução do canal.

Colméias revestidas dos exemplos 3 e 4 comparativos e do exemplo 5 foram avaliadas com relação à remoção de NOx por meio de Redução Catalítica Seletiva (SCR) com NH₃. Esses experimentos foram realizados usando um motor diesel de trabalho pesado de deslocamento de 12,6 litros. As condições operacionais do motor foram selecionadas para dar a mesma vazão de exaustão em uma faixa de temperaturas. Amônia foi adicionada à exaustão por meio da decomposição e hidrólise in situ de uréia.

Amônia suficiente foi adicionada para manter uma razão $\text{NH}_3 : \text{NO}_x$ molar igual a um durante todo o teste. A concentração de NO_x foi medida antes e depois do catalisador para determinar a eficiência do catalisador na promoção da reação química entre amônia com NO_x . Os resultados dessas avaliações estão sumarizados na figura 10, que mostra a redução de NO_x em função da temperatura para catalisadores dos exemplos 3 e 4 comparativos e do exemplo 5.

Estes dados mostram que, para temperaturas abaixo de 350°C , à medida que a quantidade do carregamento de catalisador aumenta, a extensão de redução de NO_x aumenta. Alta conversão de NO_x é mantida, mesmo a temperaturas mais altas, onde a menor densidade de célula da colméia e a alta porosidade (360, para o exemplo 5, versus 400 para os exemplos 3 e 4 comparativos) podem ser esperados como uma desvantagem.

Exemplos similares aos exemplos 3 e 4 e ao exemplo 5 foram feitos, mas com um catalisador SCR a base de vanádia. Cinco exemplos foram preparados, cada qual contendo catalisadores compreendendo TiO_2 nos quais WO_3 , V_2O_5 e SiO_2 foram adicionados. Em todos os casos, a composição do catalisador permaneceu constante e todo o catalisador foi revestido em colméias cerâmicas de cordierita de 10,5 polegadas (267 mm) de diâmetro x 6 polegadas (152,4 mm) de comprimento.

Para o exemplo 6 comparativo, o catalisador foi revestido em colméias com uma densidade de células de 400 células por polegada quadrada (cpsi) (62 cpcm^2), com uma espessura de parede da colméia de 0,006 polegada (0,15 milímetros) e com uma porosidade de parede de 35 %. Esta combinação de densidade de célula e espessura de parede é normalmente abreviada como 400/6. Para o exemplo 7, um catalisador da mesma composição do exemplo 6 comparativo foi revestido em uma colméia cerâmica de cordierita com 360 células por polegada quadrada e uma espessura de parede de colméia de 0,008 polegada (0,20 mm). A colméia do

exemplo 7 teve uma porosidade de parede de cerca de 55 %. A quantidade de revestimento do catalisador no exemplo 7 foi 30 % maior do que no exemplo 6 comparativo. O maior carregamento de catalisador foi possível em virtude da natureza porosa da parede da colméia. Tentativas de revestir alto
5 carregamento na colméia de porosidade padrão não foram bem sucedidas em virtude do entupimento do canal.

No exemplo 8, o mesmo catalisador do exemplo 7 foi revestido em uma colméia cerâmica de cordierita 400/4 e com o mesmo carregamento de catalisador. A colméia do exemplo 8 é referida como de
10 parede fina e representa um meio alternativo de atingir menor queda de pressão a um revestimento de catalisador mais alto. Neste exemplo, a porosidade da parede da colméia e o tamanho de poros foram idênticos à colméia de parede mais espessa de parede padrão.

O exemplo 9 representa ainda uma outra tentativa de aumentar
15 o revestimento do catalisador sem aumentar a queda de pressão. Neste exemplo, a densidade de célula é reduzida para 300 cpsi ($46,5 \text{ cpcm}^2$) e a espessura de parede para 0,005 polegada (0,13 mm). Isto fornece um canal mais aberto que tem uma menor tendência de entupir durante o revestimento. Esta colméia foi revestida com um catalisador com a mesma composição e
20 carregamento dos exemplos 7 e 8.

Assim, o exemplo 6 comparativo representa o estado da tecnologia com relação ao carregamento de catalisador em uma colméia com porosidade padrão de 400/6. O exemplo 7 usa colméias de cerâmica de alto poro para atingir maior carregamento de catalisador do que a tecnologia de
25 ponta atual. Os exemplos 8 e 9 são exemplos comparativos de outras abordagens para atingir alto carregamento de catalisador pelo uso de paredes de colméia mais finas e pelo uso de menores densidades de célula, respectivamente.

Esses catalisadores foram avaliados em um motor diesel de

trabalho pesado de 12,6 litros calibrado para regulagens Euro 4. A quantidade de catalisador, 17 litros, representa aproximadamente dois terços do catalisador SCR normalmente usado para um motor Euro 4. As avaliações foram feitas em estado estacionário e usando o ciclo de estado estacionário europeu (ESC) e ciclo transiente europeu (ETC). A queda de pressão em todo o sistema de exaustão foi medida na velocidade "C" do motor e 100 % de torque (C100). O termo velocidade C refere-se à velocidade do motor definida pelos procedimentos de teste da União Européia para o teste ESC. O ETC, ESC e C100 são todos bem definidos e bem conhecidos pelos versados no campo de teste de emissões diesel.

A figura 11 sumariza a atividade catalítica SCR de estado estacionário desses exemplos. Com relação ao exemplo 6 de referência, todos mostram melhoria na temperatura de teste de 240°C. Nas temperaturas de teste de 320°C e 410°C todos os exemplos mostram o mesmo desempenho. Esta figura demonstra que maior carregamento de catalisador é benéfico para operação a baixa temperatura. A maiores temperaturas, o carregamento de composição de revestimento reativo não afeta o desempenho do catalisador. Note que resultados similares foram demonstrados usando catalisadores a base de zeólito nos exemplos 3, 4 e 5 anteriores.

Essas mesmas colméias revestidas foram avaliadas usando o ESC, o ETC e C100. A figura 12 sumariza a redução de NOx medida durante esses experimentos. A figura 12 mostra que, a despeito da menor densidade de célula do exemplo 7, a conversão NOx foi pelo menos tão boa ou melhor que a dos outros exemplos. O resultado de ETC do exemplo 9, entretanto, foi uma exceção. A comparação do exemplo 7 com o exemplo 8 mostra que a presente invenção dá melhor desempenho durante tanto o teste ESC quanto C100. Um teste ETC não foi realizado usando o exemplo 9.

A figura 13 sumariza a queda de pressão medida através dos sistemas de exaustão dos exemplos 6, 8 e 9 comparativos e do exemplo 7.

Esta queda de pressão representa a queda de pressão para todo o sistema de exaustão, mas, uma vez que somente o parâmetro que mudou nesses três exemplos foi o catalisador SCR, mudanças na queda de pressão refletem diferença nos cinco exemplos. O catalisador de referência mostra a menor queda de pressão, mas este catalisador também tem 35 % menos de catalisador do que nos exemplos 7 a 9. Comparando o catalisador no mesmo carregamento, os exemplos 7 a 9 mostram que a amostra preparada com altos poros, exemplo 7, teve menor queda de pressão comparada com o exemplo de parede fina, e aproximadamente o mesmo da amostra 300/5. Entretanto, lembre-se que a atividade de redução de NO_x do exemplo 9 não foi tão boa quando da tecnologia proposta.

A despeito da menor densidade de célula do substrato de maior porosidade, não existe perda de desempenho catalítico em todas temperaturas.

Para demonstrar que as vantagens de colméias de alta porosidade não são limitadas apenas a catalisador SCR, catalisadores de oxidação foram preparados e testados em colméias de alta porosidade e porosidade padrão. Os catalisadores revestidos foram testados quanto à adesão do catalisador no substrato e quanto à atividade catalítica para oxidação de CO e HC. A oxidação desses componentes é geralmente considerada indicativa do desempenho do catalisador em um motor diesel.

Exemplo 10 e exemplo 11 comparativo

Paládio foi disperso em um suporte de óxido de alumínio por molhagem incipiente seguida pela fixação com ácido acético. Alumina carregada com Pt foi preparada como lama, moída em um diâmetro de partícula médio menor que 10 microns e revestida em três colméias de variadas porosidades. Todas as colméias tiveram 300 cpsi (46,5 cpcm²), a colméia de alta porosidade (cerca de 60 % de porosidade) do exemplo 10 teve uma espessura de parede de 12 mil (0,3 milímetros) e a colméia de porosidade padrão do exemplo 11 comparativo teve uma espessura de parede de 8 mil

(0,2 milímetros). Depois do revestimento, secagem e calcinações, cada uma das colméias teve 12 g/ft³ (0,42 kg/m³) e 1,65 g/in³ (100,7 kg/m³) de carregamento de composição de revestimento reativo total.

As seções transversais das colméias revestidas foram vazadas em epóxi, polidas e examinadas usando um microscópio eletrônico de varredura. Fotografias foram feitas e são reproduzidas aqui como as figuras 14A, 14B, 15A e 15B. AS figuras 14A e 14B mostram, em várias ampliações e em várias regiões da amostra, a microestrutura do revestimento para as amostras das colméias com ~ 60 % de porosidade de parede. Note que todo o material catalítico foi incorporado na parede da colméia. Nas figuras, a cerâmica de cordierita parece como as regiões mais claras, o catalisador aparece como as regiões cinzas e os vazios aparecem em preto. Fotografias similares de uma colméia de porosidade padrão do exemplo 11 comparativo estão mostradas nas figuras 15A e 15B. Para a colméia de porosidade padrão, fica evidente que, embora um pouco de composição de revestimento reativo tenha sido incorporado na parede, a maior parte da composição de revestimento reativo está na superfície da colméia. Neste caso, a presença de catalisador adicionado alterou a seção transversal do canal em pelo menos cerca de 20 %. As colméias revestidas do exemplo 10 e do exemplo 11 comparativo foram avaliadas quanto à atividade catalítica nas condições descritas a seguir. Antes da avaliação, os catalisadores foram envelhecidos a 750°C por 5 horas em 10 % de água e o equilíbrio de ar. Este envelhecimento foi suficiente para remover os efeitos do catalisador fresco. Esses efeitos algumas vezes podem levar a significantes mudanças no desempenho catalítico depois de um tempo muito pequeno de uso. Este envelhecimento permite uma comparação do desempenho catalítico em condições onde o desempenho do catalisador é estável com relação ao tempo.

As condições de teste foram as seguintes:

Velocidade espacial = 112.000 h⁻¹ (20°C, 1 atm)

Monóxido de carbono = 1.020 ppm

Propileno = 300 ppm (C1)

Decano = 300 ppm (C1)

Água = 5 %

5 Oxigênio = 14 %

Dióxido de carbono = 4 %

NO = 100 ppm

Elevação de temperatura de 80°C para 400°C a 10°C /minuto

10 A composição de gás na saída foi monitorada por todo o teste e, com base na composição do gás de entrada, foi possível calcular uma conversão em andamento. A conversão resultante colocada em gráfico em função da temperatura de entrada é referida como uma curva de tempo de início de conversão. Um critério para comparar diferentes catalisadores foi a temperatura correspondente a 50 % de conversão.

15 As figuras 16 e 17 comparam respectivamente curvas de tempo de início de conversão de CO e HC. Como fica evidente nessas figuras, não existe diferença entre as duas colméias. O resultado mostra que, a despeito de a composição de revestimento reativo ser localizada dentro das paredes da colméia, não existe perda de desempenho catalítico de conversores catalíticos
20 preparados de acordo com modalidades da presente invenção.

Nos exemplos apresentados, o carregamento de composição de revestimento reativo e o teor de metal precioso foram propositadamente abaixados em um esforço de ver se as diferenças difusionais poderiam ser detectadas entre catalisadores revestidos em colméias de parede padrão e de
25 alta porosidade. No conjunto seguinte de exemplos, foram preparados catalisadores que tiveram carregamentos de catalisadores similares aos carregamentos de catalisadores usados em aplicações comerciais.

Exemplo 12 e exemplo 13 comparativo

Pt e Pd foram adicionados a óxido de alumínio, fixados com

ácido acético, moídos e então revestidos em colméias padrão e de alta porosidade. Os carregamentos de Pd e Pt foram visados para atingir um carregamento total de 100 g/ft^3 ($3,53 \text{ kg/m}^3$) a uma razão Pt:Pd de 4:1. As colméias de alta porosidade no exemplo 12 tiveram 360 cpsi (56 cpcm^2) com uma espessura de parede de 0,008 polegada (0,20 mm) e tiveram uma porosidade de parede de 55 %. A colméia no exemplo 13 comparativo teve 400 cpsi (62 cpcm^2) com espessura de parede de 0,004 polegadas (0,1 milímetros) e uma porosidade de parede de cerca de 35 %. De acordo com uma modalidade da invenção, a maior densidade de célula em combinação com uma parede mais fina foi proposta como uma alternativa para se atingir o maior carregamento de composição de revestimento reativo.

Com as colméias de maior porosidade do exemplo 12, foi possível atingir facilmente o carregamento de composição de revestimento reativo maior que $2,35 \text{ g/in}^3$ ($143,4 \text{ kg/m}^3$). Por outro lado, foi difícil atingir o carregamento de composição de revestimento reativo acima de $2,0 \text{ g/in}^3$ ($12,5 \text{ kg/m}^3$) com as colméias de porosidade de parede padrão do exemplo 13 comparativo. Para teste de atividade, a fim de manter o mesmo carregamento de metal precioso por pé cúbico, foi necessário modificar os revestimentos no exemplo 13 comparativo para atingir o mesmo carregamento de composição de revestimento reativo e, conseqüentemente, o mesmo carregamento de metal precioso.

As condições de teste para esses catalisadores estão sumarizadas a seguir. Como nos exemplos 10 e 11, esses catalisadores foram envelhecidos a 750°C por 5 horas antes do teste.

Velocidade espacial = 50.000 h^{-1} (referida a 20°C e 1 atmosfera de pressão)

Decano = 133 ppm como C1

Propano = 133 ppm como C1

Propileno = 134 ppm como C1

CO = 1.500ppm

H₂O = 5 %

CO₂ = 5%

O₂ = 10 %

5 NOx como NO = 100 ppm

As temperaturas foram aumentadas de 80°C para 400°C a 15°C/minuto.

10 A adesão de catalisador foi testada submetendo-se o núcleo a uma faca de ar usando 90 psi de ar direcionados através de 16 furos de 0,006 polegada (0,15 mm). A faca de ar passou para frente e para trás na face do catalisador por 30 segundos. O núcleo foi colocado em um forno por 30 minutos a 450°C, removido do forno, pesado e então o procedimento de corte por ar repetido. A extensão de perda de catalisador foi determinada a partir da diferença de peso, considerando toda a perda de peso atribuída ao catalisador.

15 As figuras 18 e 19 comparam o tempo de início de conversão de CH e CO das duas colméias revestidas. Neste caso, a colméia de alta porosidade do exemplo 12 apresentou tempo de início de conversão de CO e HC significativamente menor, comparado com a colméia padrão do exemplo 13 comparativo, a despeito da menor densidade de célula da colméia de maior
20 porosidade.

Colméias revestidas foram avaliadas quanto à adesão de composição de revestimento reativo. Para essas amostras, não foi feita tentativa de controlar o carregamento de composição de revestimento reativo, e assim as colméias de alta porosidade tiveram um carregamento de 2,38 g/in³ (145,2 kg/m³) e uma amostra duplicata teve 2,64 g/in³ (161,1 kg/m³) de
25 carregamento de composição de revestimento reativo total. A colméia de porosidade padrão teve um carregamento de 2,05 g/in³ (125,1 kg/m³) e uma amostra duplicata 1,85 g/in³ (116 g/dm³). A despeito do maior carregamento de catalisador na colméia de maior porosidade, a extensão da perda de

composição de revestimento reativo foi superior a 5 vezes na colméia padrão, comparada com a colméia de alta porosidade (0,26 % contra 1,36 %). A perda de composição de revestimento reativo pode levar a desativação do catalisador e também a desativação potencial de outros catalisadores à jusante tais como catalisadores SCR.

Ficará aparente aos versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas na presente invenção sem fugir do seu espírito ou escopo. Assim, pretende-se que a presente invenção cubra modificações e variações desta invenção, desde que elas se enquadrem no escopo das reivindicações anexas e de seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo de tratamento de gás, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 um substrato de fluxo atravessante compreendendo uma extremidade axial de entrada, uma extremidade axial de saída, elementos de parede com um comprimento que estende-se entre a extremidade axial de entrada até a extremidade axial de saída e uma pluralidade de canais de extremidade abertos axialmente encerrados definida pelos elementos de parede, as paredes tendo uma porosidade de pelo menos 50 % e um tamanho
10 de poro médio de pelo menos 5 microns e menos que cerca de 100 microns e a superfície das paredes tendo uma rugosidade média definida pelos poros abertos na superfície das paredes; e

um catalisador compósito na forma de uma composição de revestimento reativo contendo partículas com um tamanho de partícula médio
15 maior que cerca de 3 microns depositadas substancialmente nos elementos de parede, em que a rugosidade média da superfície dos elementos de parede permanece substancialmente inalterada antes do carregamento do catalisador nas paredes.

2. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
20 fato de que uma parte substancial dos poros é interconectada nos elementos de parede, e estende-se através deles, e a composição de revestimento reativo fica localizada substancialmente dentro dos poros interconectados.

3. Artigo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo
25 fato de que os poros têm um tamanho de poro médio maior que cerca de 20 microns e a porosidade das paredes sendo até cerca de 70 %.

4. Artigo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo
fato de que, a um carregamento de composição de revestimento reativo de até cerca de 2,0 g/in³ (12,5 kg/m³), os canais são substancialmente isentos de filetes.

5 5. Artigo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que, a um carregamento de composição de revestimento reativo de até cerca de $2,5 \text{ g/in}^3$ ($15,6 \text{ kg/m}^3$), os canais apresentam uma perda na área seccional transversal depois do revestimento, comparados com um canal não revestido, de menos de cerca de 20 %.

10 6. Artigo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que, a um carregamento de composição de revestimento reativo de até cerca de $7,0 \text{ g/in}^3$ ($427,2 \text{ kg/m}^3$), os canais têm área seccional transversal substancialmente maior, comparados com um canal de composição de revestimento reativo com o mesmo carregamento em um substrato tipo colméia com uma porosidade de menos que cerca de 35 %.

7. Artigo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos cerca de 75 % da composição de revestimento reativo ficam localizados dentro dos elementos de parede.

15 8. Artigo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o tamanho de partícula das partículas na composição de revestimento reativo é na faixa de cerca de 5 a 10 microns.

20 9. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento reativo contém um ou mais catalisadores para a redução de NOx em uma corrente de gás de exaustão.

10. Artigo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador contém um ou mais de zeólito e um aluminossilicato não zeolítico com uma estrutura CHA.

25 11. Artigo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o artigo é um conversor catalítico de armazenamento e redução de NOx (NSR).

12. Artigo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o artigo é um catalisador de redução catalítica seletiva (SCR).

13. Artigo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo

fato de que o catalisador contém um ou mais de um zeólito natural, um zeólito sintético, faujasita, chabazita, clinoptilolita, mordenita, silicalita, zeólito X, zeólito Y, zeólito Y ultraestável, zeólito ZSM, ofretite, zeólito beta, zeólito USY, zeólito ZSM-20, zeólitos com uma estrutura CHA, chabazita e materiais SAPO.

14. Artigo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador contém V_2O_5 .

FIG. 3A Técnica anterior

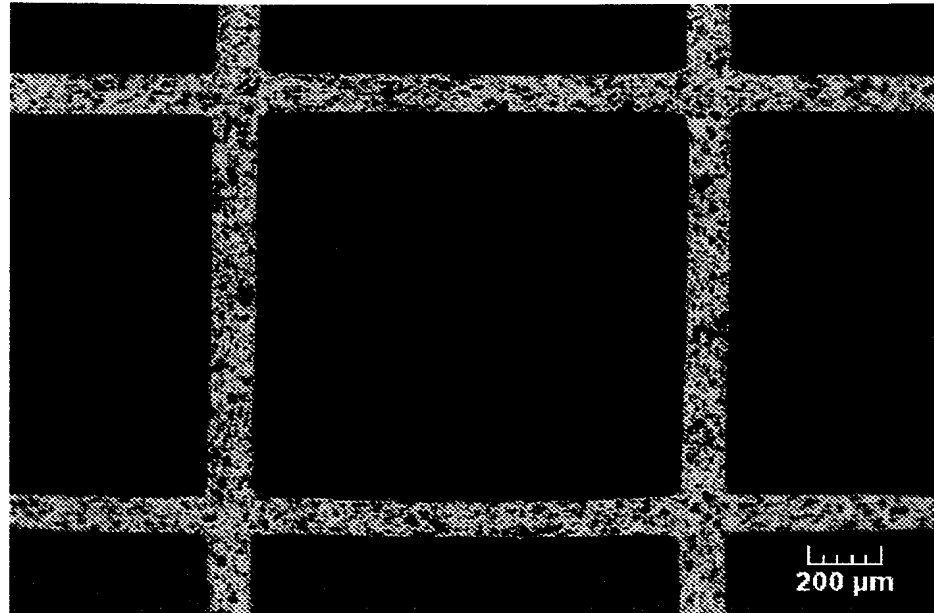


FIG. 3B Técnica anterior

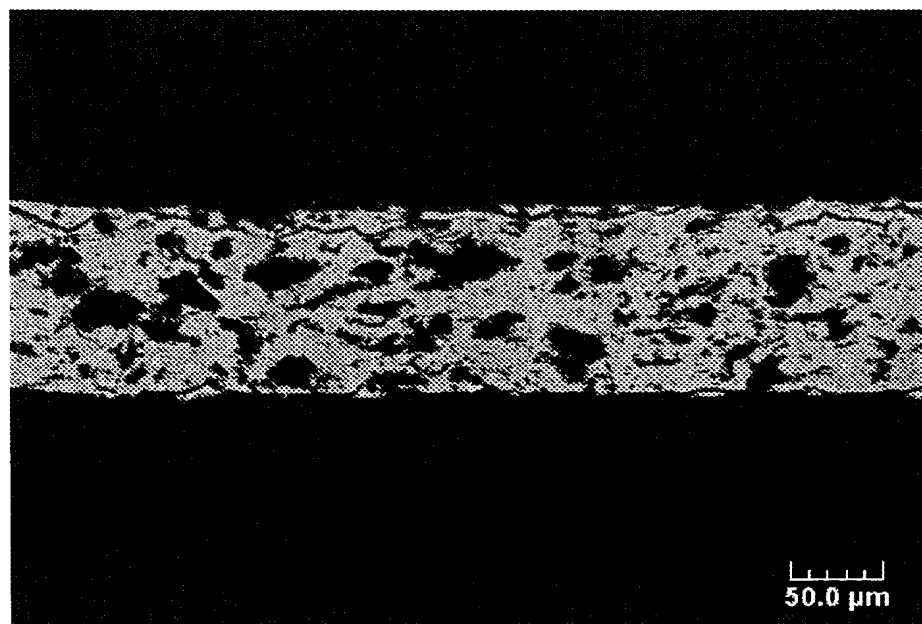


FIG. 4A

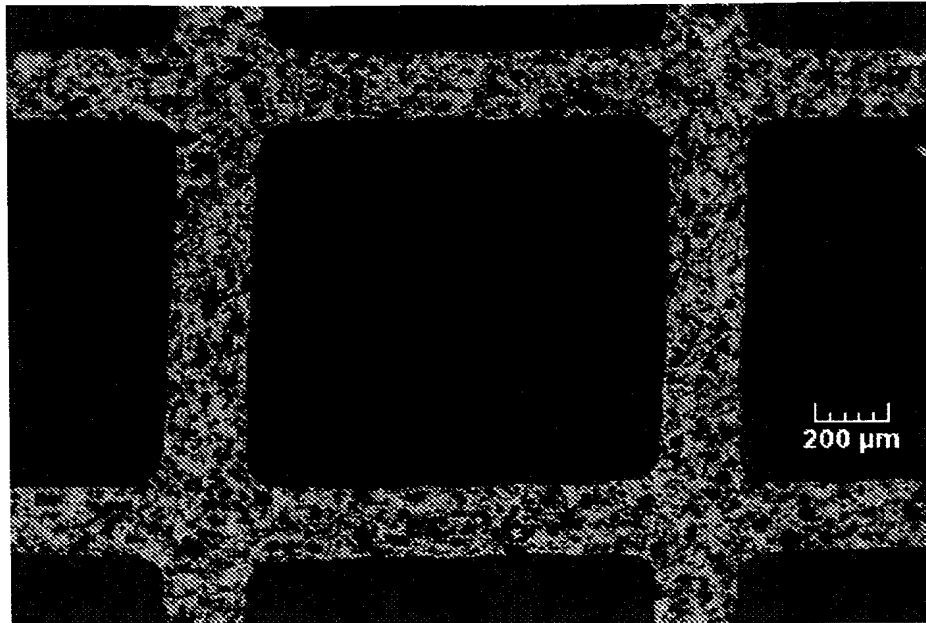


FIG. 4B

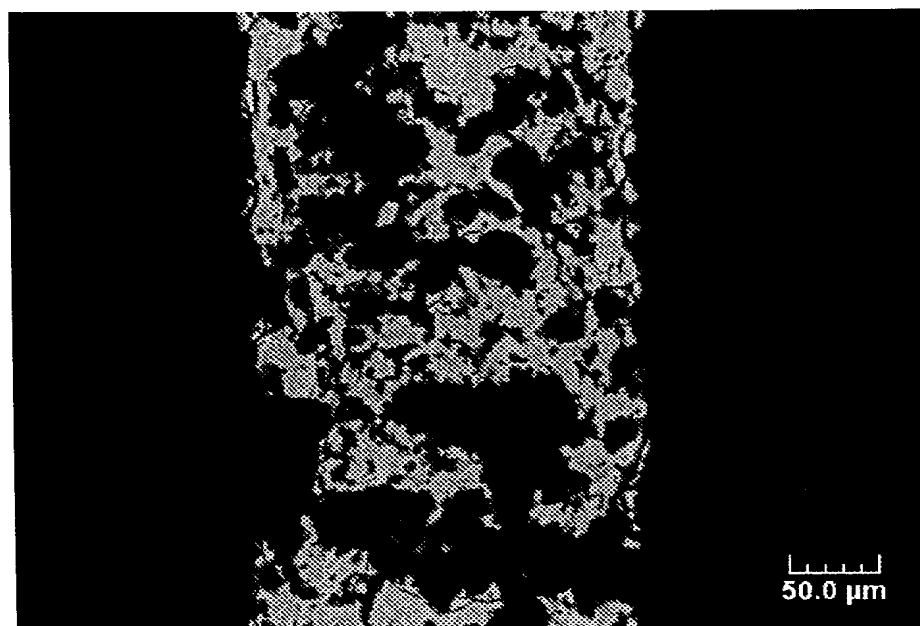


FIG. 5

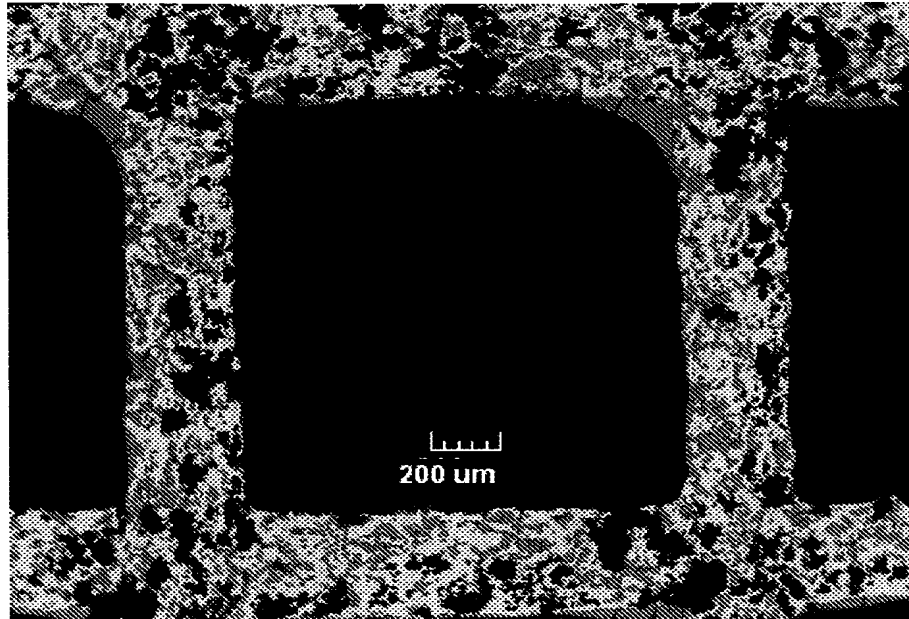


FIG. 6

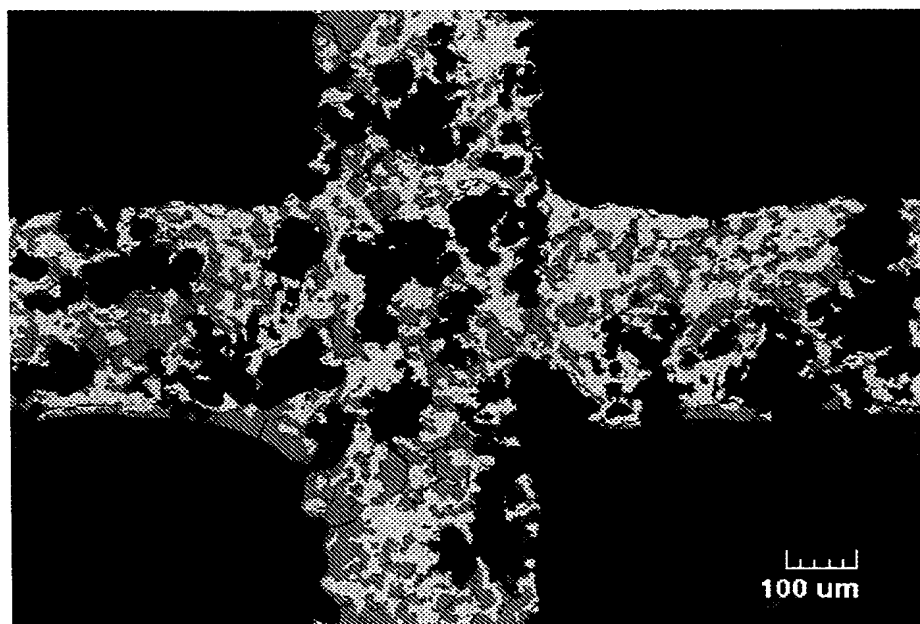


FIG. 7

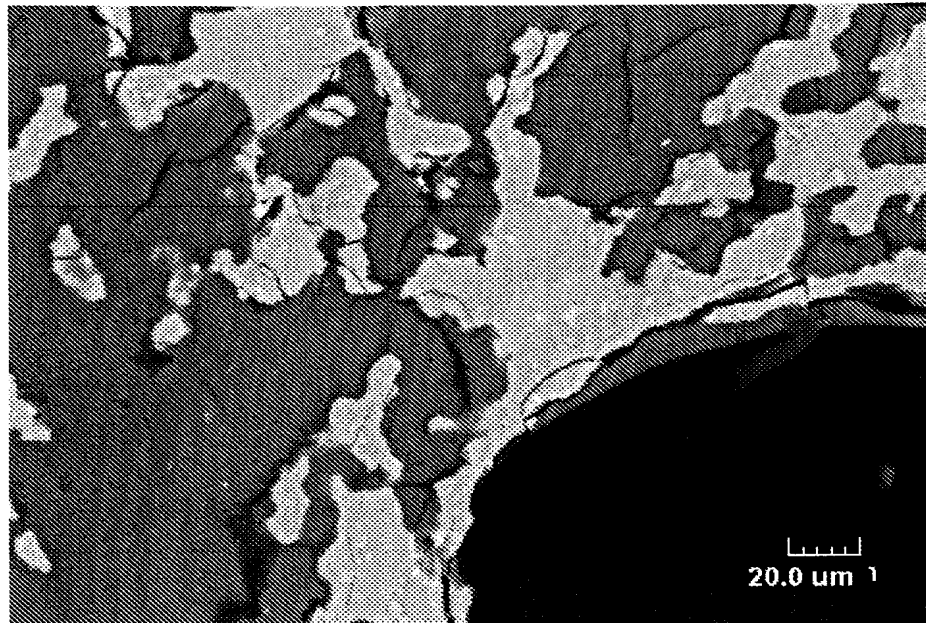


FIG. 8 Técnica anterior

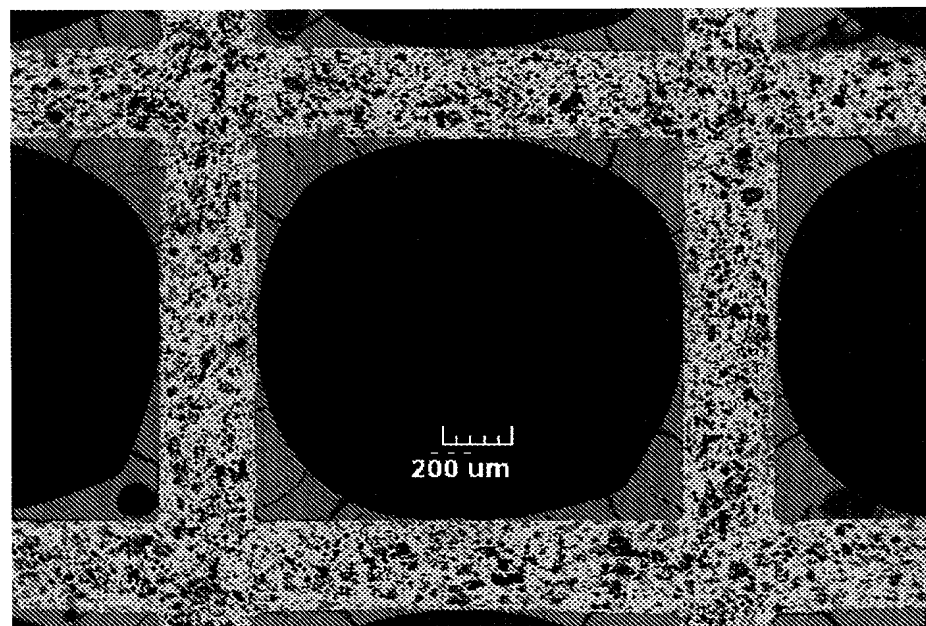


FIG. 9 Técnica anterior

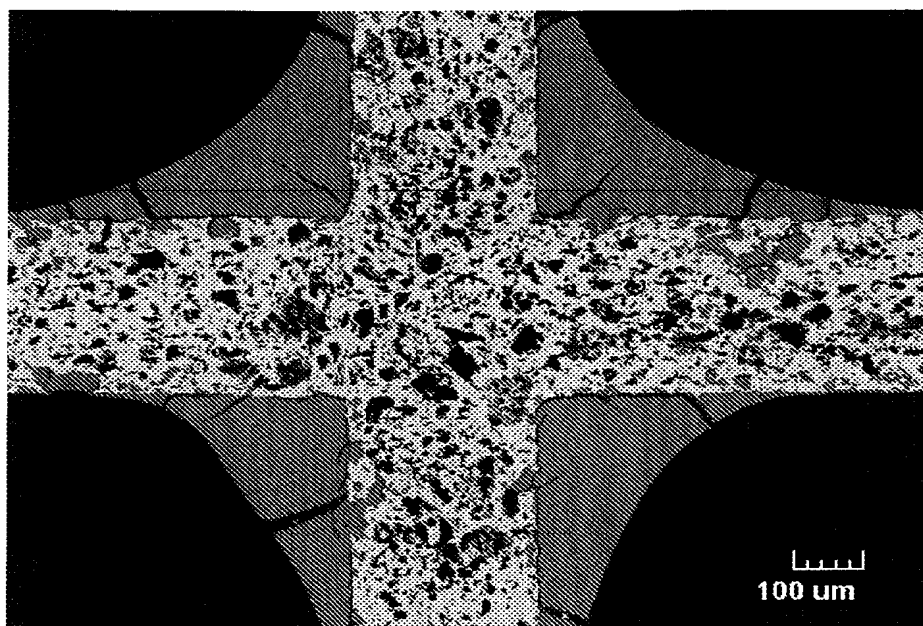


FIG. 10

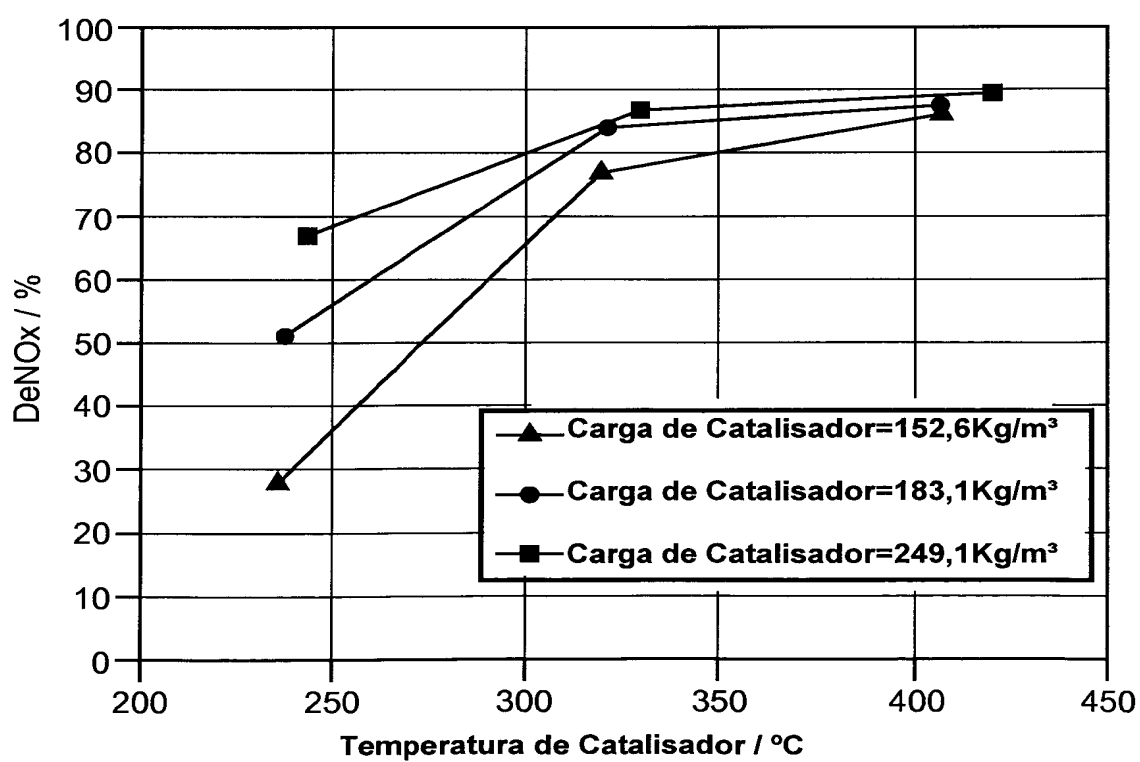


FIG. 11

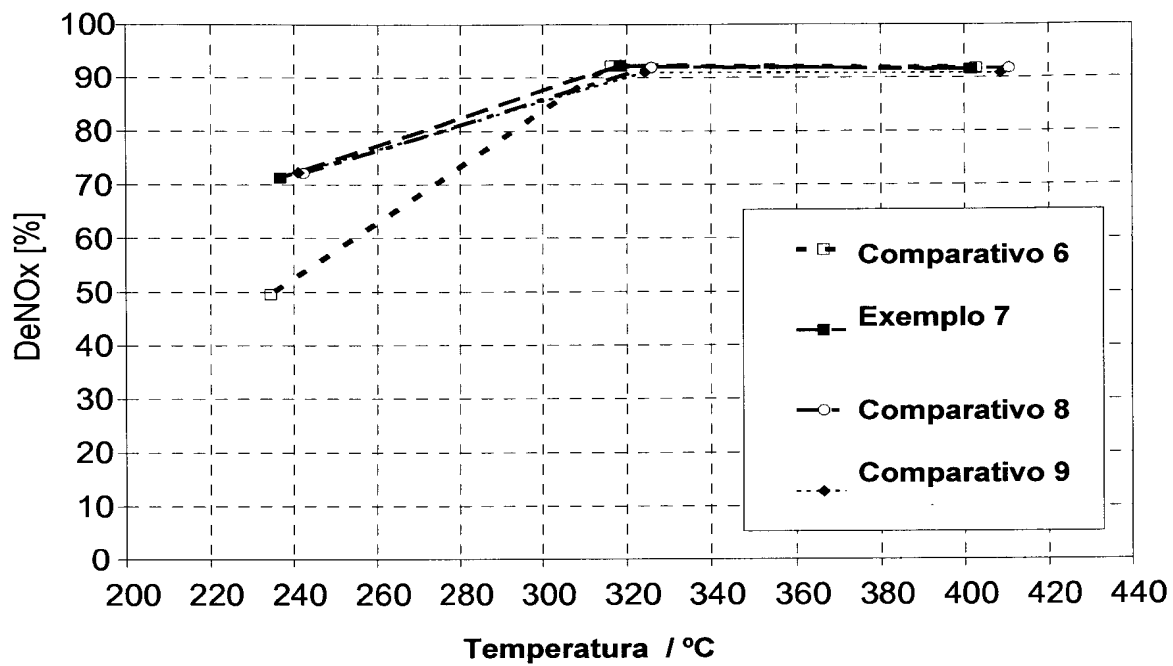


FIG. 12

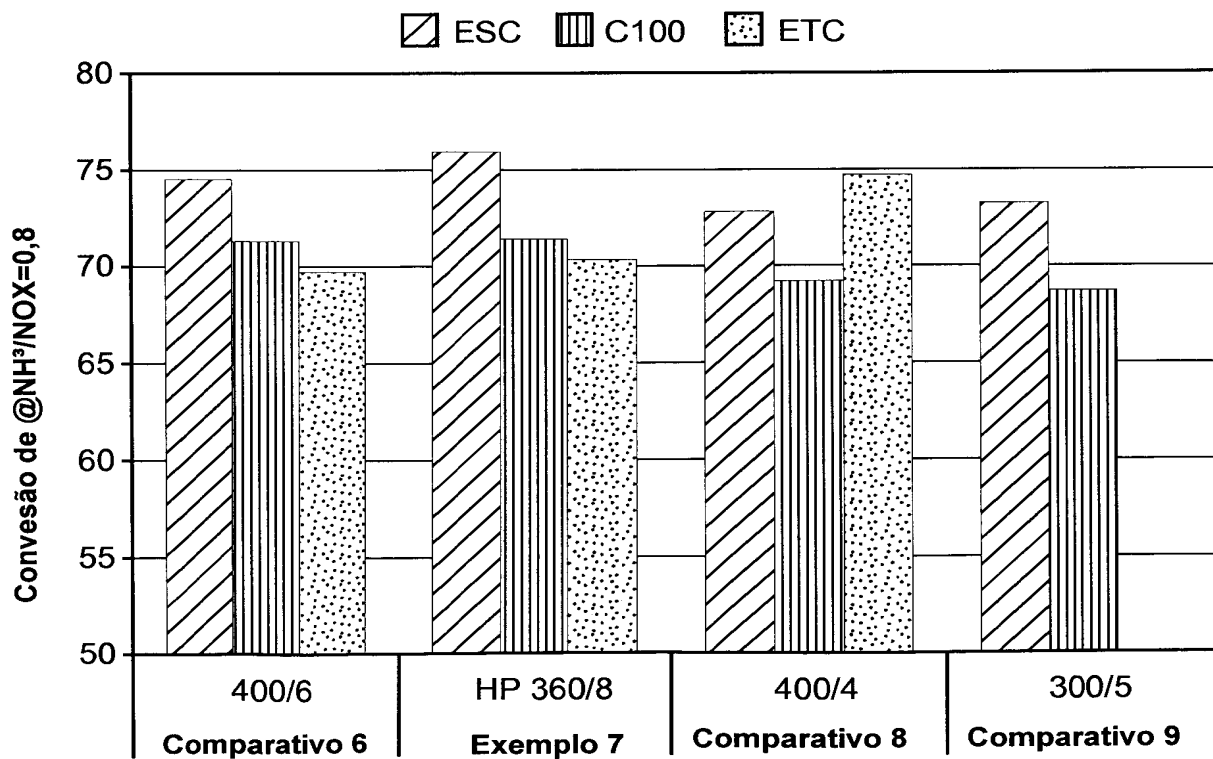


FIG. 13

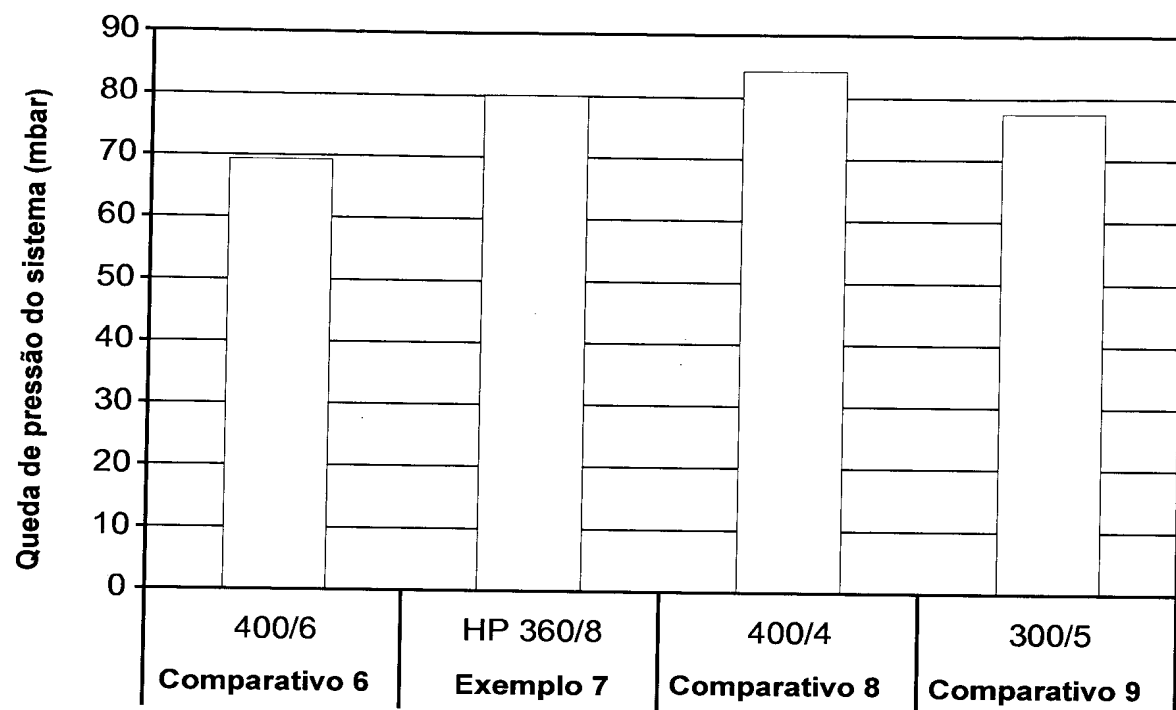


FIG. 14A



FIG. 14B

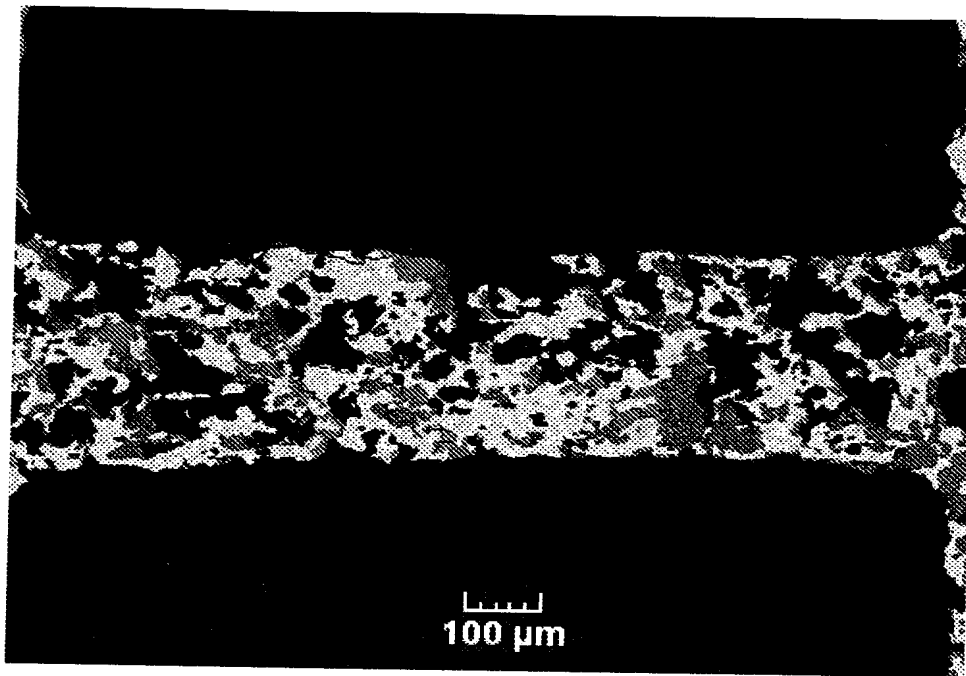


FIG. 15A

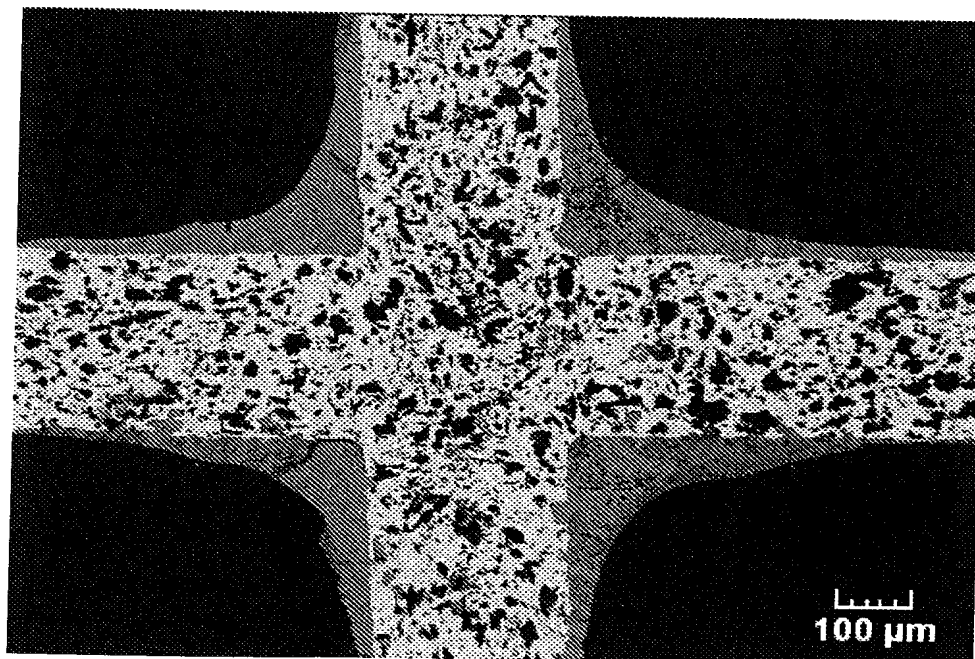


FIG. 15B

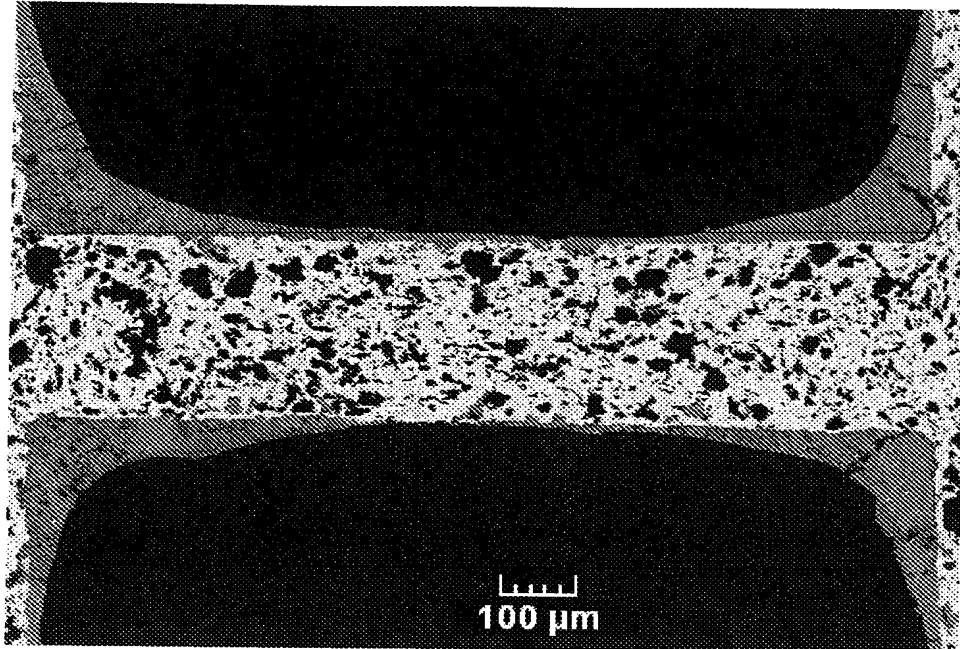


FIG. 16

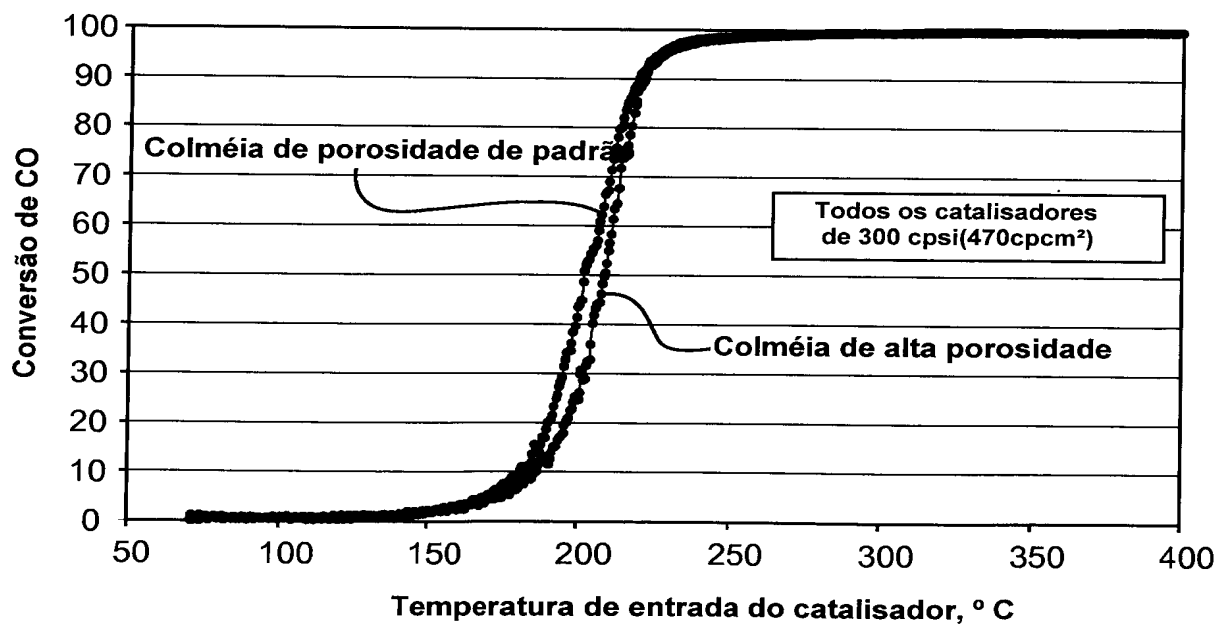


FIG. 17

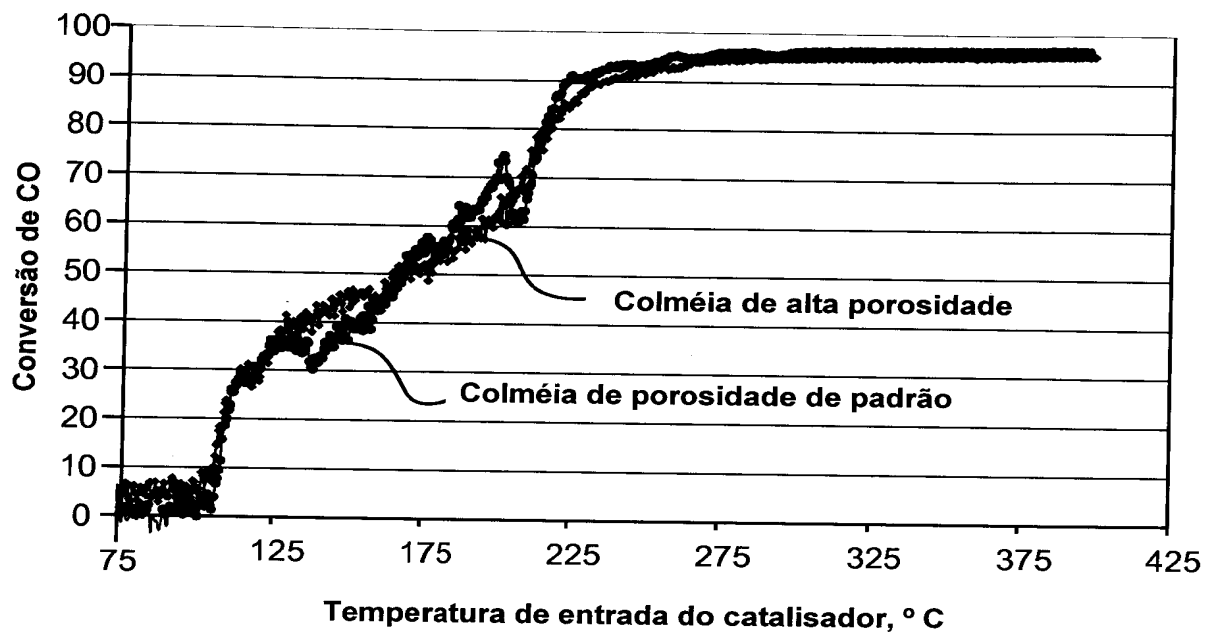


FIG. 18

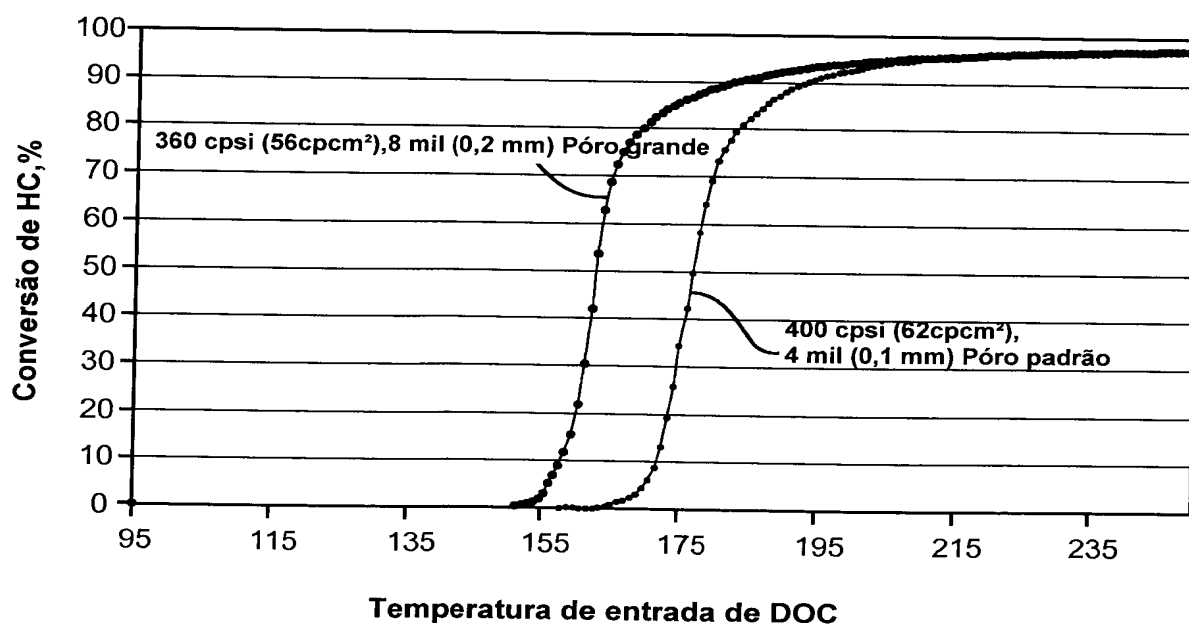
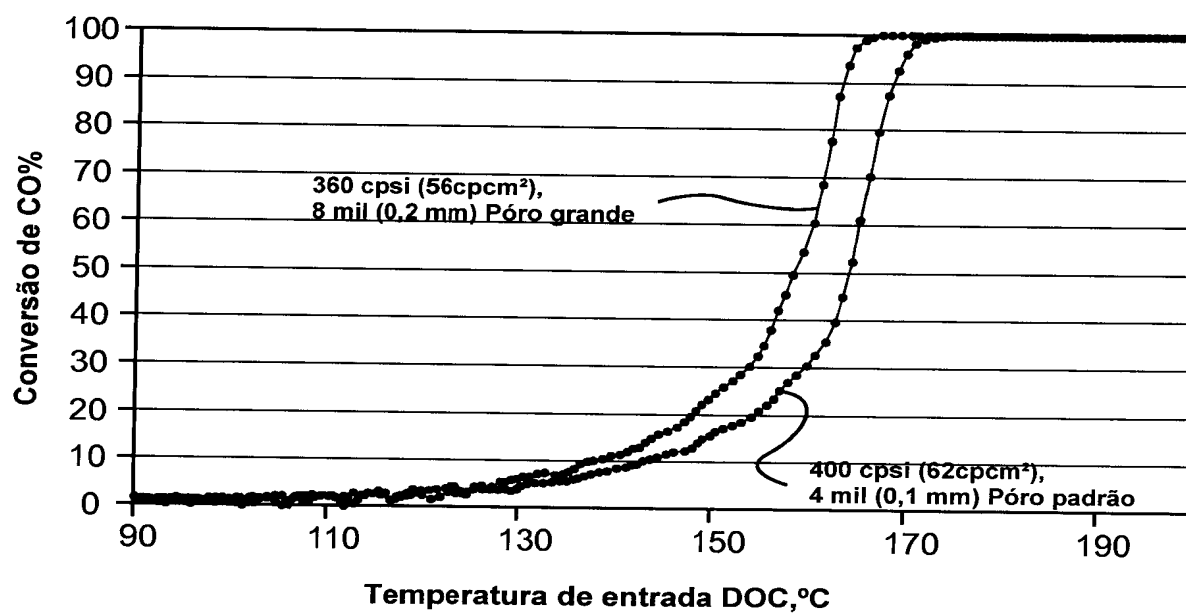


FIG. 19



RESUMO

“ARTIGO DE TRATAMENTO DE GÁS”

São descritas modalidades da invenção que dizem respeito a um catalisador, que pode ser usado em um conversor catalítico para tratar uma corrente gasosa contendo poluentes. Em uma modalidade, o catalisador compreende um substrato com uma pluralidade de canais encerrados axialmente definida pelos elementos de parede porosos que estendem-se entre uma extremidade de entrada e uma extremidade de saída. Partículas de composição de revestimento reativo são dispostas substancialmente dentro dos poros das paredes, e as superfícies dos elementos de parede têm uma textura grosseira porosa depois do revestimento com a composição de revestimento reativo e substancialmente sem filetes formados nos canais.