



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

**(11) PI 1013395-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 26/02/2010

**(45) Data de Concessão:** 31/03/2020

**(54) Título:** FILTRO PARA A FILTRAÇÃO DE MATÉRIA PARTICULADA PROVENIENTE DE GÁS DE ESCAPAMENTO EMITIDO DE UM MOTOR DE IGNIÇÃO POSITIVA, SISTEMA DE ESCAPAMENTO PARA UM MOTOR DE IGNIÇÃO POSITIVA, E, MÉTODO DE CAPTURA DE MATÉRIA PARTICULADA PROVENIENTE DE GÁS DE ESCAPAMENTO EMITIDO DE UM MOTOR DE IGNIÇÃO POSITIVA

**(51) Int.Cl.:** B01D 53/94; B01J 29/08; B01J 29/10; B01J 29/40; B01J 29/46; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 24/12/2009 GB 0922612.7; 26/02/2009 GB 0903262.4.

**(73) Titular(es):** JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY.

**(72) Inventor(es):** LOUISE CLARE ARNOLD; ROBERT JAMES BRISLEY; DAVID ROBERT GREENWELL; CHRISTOPHER GOUGH MORGAN.

**(86) Pedido PCT:** PCT GB2010050334 de 26/02/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/097634 de 02/09/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 26/08/2011

**(57) Resumo:** FILTRO PARA A FILTRAÇÃO DE MATÉRIA PARTICULADA PROVENIENTE DE GÁS DE ESCAPAMENTO EMITIDO DE UM MOTOR DE IGNIÇÃO POSITIVA, SISTEMA DE ESCAPAMENTO PARA UM MOTOR DE IGNIÇÃO POSITIVA, E, MÉTODO DE CAPTURA DE MATÉRIA PARTICULADA PROVENIENTE DE GÁS DE ESCAPAMENTO EMITIDO DE UM MOTOR DE IGNIÇÃO POSITIVA Um filtro para a filtração de matéria particulada (PM) de gás de escapamento emitido de um motor de ignição positiva, cujo filtro compreendendo um substrato poroso tendo superfícies de entrada e superfícies de saída, em que as superfícies de entrada são separadas das superfícies de saída por uma estrutura porosa contendo poros de um primeiro tamanho médio de poro, em que o substrato poroso é revestido com uma camada de lavagem compreendendo uma pluralidade de partículas sólidas em que a estrutura porosa do substrato poroso revestido de lavagem contém poros de um segundo tamanho médio de poro, e em que o segundo tamanho médio de poro é menor do que o primeiro tamanho médio de poro.

“FILTRO PARA A FILTRAÇÃO DE MATÉRIA PARTICULADA PROVENIENTE DE GÁS DE ESCAPAMENTO EMITIDO DE UM MOTOR DE IGNIÇÃO POSITIVA, SISTEMA DE ESCAPAMENTO PARA UM MOTOR DE IGNIÇÃO POSITIVA, E, MÉTODO DE CAPTURA DE MATÉRIA PARTICULADA PROVENIENTE DE GÁS DE ESCAPAMENTO EMITIDO DE UM MOTOR DE IGNIÇÃO POSITIVA”

[0001] A presente invenção refere-se a um filtro para uso no tratamento de matéria particulada (PM) no gás de descarga proveniente de qualquer processo de combustão onde não é possível remover a PM do gás de descarga mediante a formação de PM (assim chamada “filtração de torta”) ou por uma combinação de filtração de profundidade e filtração de torta. O processo de combustão é tipicamente aquele de um motor veicular. Em particular, a invenção se refere a um filtro para uso no tratamento de PM derivada de um motor de ignição positiva veicular, particularmente motores de ignição positiva estequiometricamente operados, mas também motores de ignição positiva de queima insuficiente.

[0002] Os motores de ignição positiva causam combustão de um hidrocarboneto e mistura de usando a ignição por centelha. Em contraste, os motores de ignição por compressão causam combustão de um hidrocarboneto pela injeção do hidrocarboneto em ar comprimido. Os motores de ignição positiva podem ser abastecidos por combustível de gasolina, combustível de gasolina misturado com oxigenados incluindo metanol e/ou etanol, gás liquefeito de petróleo ou gás natural comprimido.

[0003] A PM ambiente é dividida pela maioria dos autores nas seguintes categorias com base em seu diâmetro aerodinâmico (o diâmetro aerodinâmico é definido como o diâmetro de uma esfera de densidade de 1 g/cm<sup>3</sup> da mesma velocidade de sedimentação no ar como a partícula medida):

(i) PM-10 - partículas de um diâmetro aerodinâmico menor do

que 10  $\mu\text{m}$ ;

(ii) Partículas finas de diâmetros abaixo de 2,5  $\mu\text{m}$  (PM-2.5);

(iii) Partículas ultrafinas de diâmetros abaixo de 0,1  $\mu\text{m}$  (ou 100 nm); e

(iv) Nanopartículas, caracterizadas por diâmetros de menos do que 50 nm.

[0004] Desde os meados da década de 1990, as distribuições de tamanho de partícula dos particulados descarregados de motores de combustão interna têm recebido cada vez mais atenção devido aos possíveis efeitos adversos para a saúde de partículas finas e ultrafinas. As concentrações de particulados PM-10 no ar ambiente são regulamentadas por lei nos USA. Um novo padrão de qualidade do ar ambiente adicional para PM-2.5 foi introduzido nos USA em 1997 como resultado de estudos de saúde que indicaram uma forte correlação entre a mortalidade humana e a concentração de partículas finas abaixo de 2,5  $\mu\text{m}$ .

[0005] Interesse passou agora para as nanopartículas geradas por motores a diesel e gasolina, porque elas são supostas de penetrar mais profundamente nos pulmões humanos do que os particulados de maior tamanho, e conseqüentemente acredita-se que elas são mais prejudiciais do que as partículas maiores, extrapolados a partir dos achados de estudos em particulados na faixa de 2,5 a 10,0  $\mu\text{m}$ .

[0006] As distribuições de tamanho de particulados diesel possuem um caráter bimodal bem estabelecido, que corresponde à nucleação de partícula e mecanismos de aglomeração, com os tipos de partículas correspondentes referidos como o perfil de núcleos e o modo de acúmulo, respectivamente (ver a Figura 1). Como pode ser observado a partir da Figura 1, no perfil de núcleos, a PM de diesel é composta por numerosas partículas pequenas que sustenta muito pouca massa. Quase todas as partículas de diesel possuem tamanhos significativamente menores do que 1  $\mu\text{m}$ , isto é, elas

compreendem uma mistura de finos, isto é, se enquadram sob a lei dos USA de 1997, ultrafinos e nanopartículas.

[0007] As partículas de perfil de núcleos são supostas de serem compostas principalmente de condensados voláteis (hidrocarbonetos, ácido sulfúrico, ácido nítrico, etc.) e contêm pouco material sólido, tais como cinzas e carbono. As partículas de modo de acúmulo são supostas de compreender sólidos (carvão, cinzas metálicas, etc.) intermisturados com condensados e material adsorvido (hidrocarbonetos pesados, espécies de enxofre, derivados de óxido de nitrogênio, etc.). As partículas de modo não refinado não são supostas de serem geradas no processo de combustão de diesel e podem ser formadas através de mecanismos tais como a deposição e subsequente rearrasto de material particulado das paredes de um cilindro do motor, sistema de descarga, ou o sistema de amostragem de particulado. A conexão entre estes modos é mostrada na Figura 1.

[0008] A composição das partículas de nucleação pode mudar com as condições normais de operação, condições ambientais (particularmente temperatura e umidade), diluição e as condições do sistema de amostragem. O trabalho de laboratório e a teoria têm mostrado que a maior parte da formação de perfil de núcleos e desenvolvimento ocorre na faixa de relação de diluição baixa. Nesta faixa, o gás para a conversão de partículas de precursores de partículas voláteis, como os hidrocarbonetos pesados e ácido sulfúrico, leva à nucleação e crescimento simultâneos do perfil de núcleos e adsorção nas partículas existentes no modo de acúmulo. Testes de laboratório (ver, por exemplo, SAE 980.525 e SAE 2001-01-0201) têm mostrado que a formação de perfil de núcleos aumenta fortemente com a diminuição da temperatura de diluição do ar, mas não há evidências conflitantes sobre se a umidade tem uma influência.

[0009] Geralmente, a temperatura baixa, relações de diluição baixas, alta umidade e longos tempos de permanência favorecem a formação e crescimento de

nanopartículas. Estudos têm mostrado que as nanopartículas consistem principalmente de material volátil como hidrocarbonetos pesados e ácido sulfúrico com evidência de fração de sólido apenas em cargas muito elevadas.

[00010] Em contraste, as distribuições de tamanho fora do motor de particulados de gasolina em operação no estado estacionário mostram uma distribuição unimodal com um pico de cerca de 60 a 80 nm (ver, por exemplo, a Figura 4 em SAE 1999-01-3530). Em comparação com a distribuição de tamanho com diesel, a PM de gasolina é predominantemente ultrafina com acúmulo insignificante e modo não refinado.

[00011] A coleta de particulados de diesel em um filtro de particulado de diesel se baseia no princípio de separação de particulados carregados por gás da fase gasosa usando uma barreira porosa. Os filtros de diesel podem ser definidos como filtros de leito profundo e/ou filtros do tipo superficial. Nos filtros de leito profundo, o tamanho médio dos poros do meio filtrante é maior do que o diâmetro médio de partículas coletadas. As partículas são depositadas no meio através de uma combinação de mecanismos de filtração de profundidade, incluindo a deposição de difusão (movimento browniano), deposição por inércia (impactação) e intercepção da linha de fluxo (movimento Browniano ou inércia).

[00012] Nos filtros do tipo superficial, o diâmetro dos poros do meio filtrante é menor que o diâmetro da PM, desse modo a PM é separada por peneiramento. A separação é feita por uma formação da própria PM de diesel coletada, cuja formação é comumente referida como “torta de filtração” e o processo de “filtração de torta”.

[00013] Entende-se que os filtros de particulado de diesel, tais como monólitos de fluxo de parede cerâmicos, podem trabalhar através de uma combinação de filtração de profundidade e de superfície: uma torta de filtração se desenvolve em cargas de fuligem mais elevadas quando a capacidade de filtração de profundidade for saturada e uma camada de

particulado começa a cobrir a superfície de filtração. A Filtração de profundidade é caracterizada por um pouco da eficiência de filtragem mais baixa e menor queda de pressão do que a filtração de torta.

[00014] A WO 03/011437 divulga um motor a gasolina tendo um sistema de descarga que compreende meios para capturar a PM do gás de descarga e um catalisador para catalisar a oxidação da PM pelo dióxido de carbono e/ou água no gás de descarga, cujo catalisador compreendendo um metal alcalino sustentado. Os meios para a captura de PM são adequados para a captura de PM da faixa de partícula de 1 a 10 nm, e podem ser um filtro de fluxo de parede produzido de um material cerâmico de tamanho de poro apropriado tal como cordierita revestido com o catalisador, uma espuma de óxido de metal que sustenta o catalisador, uma malha de arame, um filtro de fluxo de parede de diesel designado para aplicações de diesel, um coletor eletroforético ou um coletor termoforético (ver, por exemplo, a GB-A-2350804).

[00015] A WO 2008/136232 A1 divulga um filtro de alveolar tendo uma parede celular composta de um material de base celular porosa e, fornecido apenas em seu lado de influxo ou em seus lados de influxo e fluxo, uma camada de superfície e satisfazendo as seguintes exigências de (1) a (5) é usada como um filtro de particulado de diesel: (1) o diâmetro máximo dos poros da camada superficial é idêntico ou menor do que o diâmetro médio dos poros do material base da parede celular, e a porosidade da camada de superfície é maior do que aquela do material de base da parede celular; (2) com relação à camada superficial, o diâmetro máximo dos poros é de 0,3 a menos do que 20  $\mu\text{m}$ , e a porosidade é de 60 a menos do que 95 % (medida pelo método de penetração de mercúrio); (3) a espessura (L1) da camada de superfície é de 0,5 a menos do que 30 % da espessura (L2) da parede celular; (4) a massa da camada superficial por área de filtração é de 0,01 a menos do que 6  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ; e (5) com relação ao material de base da parede celular, o diâmetro médio de poros é de 10 a menos do que 60  $\mu\text{m}$ , e a porosidade é de

40 a menos do que 65 %. Ver também o documento SAE no. 2009-01-0292.

[00016] Outras técnicas sugeridas no ofício para a separação de PM de gasolina da fase gasosa incluem a recuperação de vórtice.

[00017] A legislação de emissões na Europa a partir de 1 de setembro de 2014 (Euro 6) requer o controle do número de partículas emitidas de automóveis de passageiros tanto a diesel quanto a gasolina (ignição positiva). Para os veículos comerciais leves a gasolina da EU os limites permitidos são: 1000 mg/km de monóxido de carbono; 60 mg/km de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>); 100 mg/km de hidrocarbonetos totais (dos quais  $\leq 68$  mg/km são hidrocarbonetos não metanos); e 4,5 mg/km de matéria particulada ((PM) para motores de injeção direta apenas). Embora as autoridades não tenham definido o padrão numérico da PM para a Euro 6 ainda, é amplamente entendido que será fixado em  $6,0 \times 1,0^{11}$  por km. O presente relatório descritivo se baseia na suposição de que este número será adotado no devido tempo.

[00018] Nos Estados Unidos, nenhum padrão de emissão similar foi definido. No entanto, o State of California Air Resources Board (CARB) publicou recentemente um artigo intitulado “Preliminary Discussion Paper - Amendments to California's Low-Emission Vehicle [LEV] Regulations for Criteria Pollutants - LEV III” (data de liberação 08 de fevereiro de 2010), em que um novo padrão de PM entre 1,25 e 2,50 mg PM/km (2 e 4 mg PM/milha (atualmente 6,25 mg PM/km (10 mg PM/milha))) é proposto, o artigo comenta que: “A equipe recebeu a entrada de vários fabricantes sugerindo que um padrão de 1,88 mg PM/km (3 mg PM/milha) pode ser alcançado para motores de injeção direta a gasolina sem exigir o uso de filtros de particulado”. Adicionalmente, o artigo menciona que visto que a massa de PM e o cálculo de emissões parecem estar correlacionados: “Embora um padrão numérico obrigatório não está sendo considerado neste momento, um padrão numérico de PM opcional de cerca de  $6,25^{11}$  partículas/km [ $10^{12}$  partículas/milha] está sendo considerado (que pode ser selecionado pelos

fabricantes em vez do padrão de massa de PM)”. No entanto, uma vez que nem o padrão de PM nem o padrão numérico de PM foram definidos pelo CARB ainda, é cedo para saber se a filtração de particulado será necessária para o mercado de veículo californiano ou US em geral. No entanto, é possível que certos fabricantes de veículos irão selecionar filtros de modo a fornecer uma margem de segurança em qualquer projeto de motor de ignição positiva selecionado para atender qualquer padrão que seja eventualmente determinado.

[00019] O novo padrão de emissões Euro 6 apresenta vários problemas de projeto desafiadores para o cumprimento dos padrões de emissão de gasolina. Em particular, como projetar um filtro, ou um sistema de descarga que inclui um filtro, para reduzir o número de emissões de gasolina de PM (ignição positiva), mais ao mesmo tempo atender aos padrões de emissão para os poluentes sem PM tal como um ou mais de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não queimados (HC), todos em uma contrapressão aceitável, por exemplo, como medido pela contrapressão máxima em ciclo sobre o ciclo de condução da EU.

[00020] Prevê-se que um mínimo de redução de partículas para um filtro de particulado catalisado de três passagens para atender padrão numérico de PM Euro 6 em relação a um catalisador de fluxo contínuo equivalente é  $> 50 \%$ . Adicionalmente, embora um pouco de aumento da contrapressão para um filtro de fluxo de parede catalisado de três passagens em relação a um catalisador de fluxo contínuo equivalente seja inevitável, em nossa experiência a contrapressão máxima sobre o ciclo de condução MVEG-B (média de três testes do “novo”) para a maioria dos veículos de passageiros deve ser limitada a  $< 20000 \text{ Pa}$  ( $< 200 \text{ mbar}$ ), tal como  $< 18000 \text{ Pa}$  ( $< 180 \text{ mbar}$ ),  $< 15000 \text{ Pa}$  ( $< 150 \text{ mbar}$ ) e de preferência  $< 12000 \text{ Pa}$  ( $< 120 \text{ mbar}$ ), por exemplo,  $< 10000 \text{ Pa}$  ( $< 100 \text{ mbar}$ ).

[00021] A PM gerada por motores de ignição positiva possui uma proporção significativamente mais elevada de ultrafinos, com modo de



acúmulo e não refinado insignificante em comparação com aquela produzida por motores a diesel (ignição por compressão), e isto apresenta desafios para removê-la do gás de descarga de motor de ignição positiva a fim de evitar a sua emissão para a atmosfera. Em particular, uma vez que a maioria da PM derivado de um motor de ignição positiva é relativamente pequena em comparação com a distribuição de tamanho para a PM de diesel, não é praticamente possível a utilização de um substrato de filtro que promova a filtração de torta do tipo superficial de PM de ignição positiva, porque o tamanho médio dos poros relativamente pequeno do substrato do filtro que deve ser requerido produziria contrapressão elevada de forma impraticável no sistema.

[00022] Além disso, geralmente não é possível usar um filtro de fluxo de parede convencional, projetado para capturar a PM de diesel, para a promoção de filtração do tipo superficial de PM a partir de um motor de ignição positiva, a fim de atender aos padrões de emissão relevantes porque geralmente existe menos PM no gás de descarga de ignição positiva, assim a formação de uma torta de fuligem é menos provável; e as temperaturas do gás de descarga de ignição positiva são geralmente mais elevadas, o que pode levar a remoção mais rápida da PM por oxidação, evitando assim a remoção aumentada de PM pela filtração de torta. A filtração de profundidade da PM de ignição positiva em um filtro de fluxo de parede de diesel convencional também é difícil porque a PM é significativamente menor do que o tamanho dos poros do meio filtrante. Portanto, em operação normal, um filtro de fluxo de parede de diesel não revestido convencional terá uma eficiência de filtração mais baixa quando utilizado com um motor de ignição positiva do que com um motor de ignição por compressão.

[00023] Outra dificuldade é a combinação de eficiência de filtração com uma carga de cobertura de lavagem, por exemplo, de catalisador para atender os padrões de emissão para poluentes sem PM, em contrapressões

aceitáveis. Os filtros de particulado de fluxo de parede de diesel nos veículos comercialmente disponíveis de hoje possuem um tamanho médio de poro em torno de 13  $\mu\text{m}$ . No entanto, verificamos que a cobertura de lavagem de um filtro deste tipo em uma carga de catalisador suficiente tal como é descrito na US 2006/0133969 para alcançar o padrão de emissão de gasolina requerido (ignição positiva) pode causar contrapressão inaceitável.

[00024] De modo a reduzir a contrapressão do filtro é possível reduzir o comprimento do substrato. No entanto, há um nível finito abaixo do qual a contrapressão aumenta à medida que o comprimento do filtro é reduzido. Os comprimentos de filtro adequados para filtros de acordo com a presente invenção são de 50,80 a 304,80 mm (2 a 12 polegadas) de comprimento, de preferência de 76,20 a 152,40 mm (3 a 6 polegadas) de comprimento. Os cortes transversais podem ser circulares e em nosso trabalho de desenvolvimento temos utilizado filtros com diâmetros de 118,36 e 143,76 mm (4,66 e 5,66 polegadas). No entanto, o corte transversal também pode ser ditado pelo espaço em um veículo em que o filtro é requerido para se adequar. Assim, para filtros localizados na assim chamada posição acoplada fechada, por exemplo, dentro de 50 cm do cano de distribuição de descarga do motor onde o espaço está em um prêmio, cortes transversais elípticas ou ovais do filtro podem ser contemplados. Como seria de se esperar, a contrapressão também aumenta com a carga de cobertura de lavagem e carga de fuligem.

[00025] Tem havido vários esforços recentes para combinar os catalisadores de três vias com filtros para satisfazer os padrões de emissão Euro 6.

[00026] A US 2009/0193796 divulga um catalisador de conversão de três vias revestido em um coletor de particulado. Os exemplos divulgam, por exemplo, um filtro de fuligem tendo um material catalítico preparado usando dois revestimentos: um revestimento de entrada e um revestimento de saída. O tamanho médio de poro do substrato de filtro de fuligem utilizado não é

mencionado. O revestimento de entrada contém alumina, um componente de armazenamento de oxigênio (OSC) e ródio, tudo em uma carga total de  $0,010 \text{ g/cm}^3$  ( $0,17 \text{ g in}^{-3}$ ); o revestimento de saída inclui alumina, um OSC e paládio, tudo em uma carga total de  $0,026 \text{ g/cm}^3$  ( $0,42 \text{ g in}^{-3}$ ). No entanto, acreditamos que a carga de cobertura de lavagem de catalisador de três vias de  $< 0,031 \text{ g/cm}^3$  ( $< 0,5 \text{ g in}^{-3}$ ) fornece a atividade de três vias insuficiente para atender aos padrões de emissão requeridos isoladamente, isto é, o filtro reivindicado parece ser projetado para inclusão em um sistema para localização a jusante de um catalisador de três vias que compreende um monólito de substrato de fluxo contínuo.

[00027] A WO 2009/043390 divulga um filtro de particulado cataliticamente ativo compreendendo um elemento filtrante e um revestimento cataliticamente ativo composto de duas camadas. A primeira camada está em contato com o gás de descarga de circulação, enquanto que a segunda camada está em contato com o gás de descarga fora de circulação. Ambas as camadas contêm óxido de alumínio. A primeira camada contém paládio, a segunda camada contém um óxido de cério/zircônio misturado com armazenamento de oxigênio além de ródio. Nos exemplos, um substrato de fluxo de parede de tamanho médio de poro não especificado é revestido com uma primeira camada em uma carga de aproximadamente  $31 \text{ g/l}$  e uma segunda camada em uma carga de aproximadamente  $30 \text{ g/l}$ . Isto é, a carga de cobertura de lavagem é menor do que  $61,02 \text{ g/l}$  ( $1,00 \text{ g in}^{-3}$ ). Para a maioria das aplicações de veículo, este filtro revestido é improvável que seja capaz de atender aos padrões de emissão requeridos isoladamente.

[00028] Verificamos agora, muito surpreendentemente, que é possível adaptar um filtro de particulado relativamente poroso - tal como um filtro de particulado adaptado para uma aplicação de diesel - de modo que ele possa ser usado para capturar, por exemplo, PM de ignição positiva ultrafina em uma queda de pressão aceitável e contrapressão. Em particular, nossos

inventores determinaram que uma cobertura de lavagem que impede o acesso da PM a uma estrutura porosa de um substrato de filtro pode benéficamente promover filtração superficial substancialmente à custa da filtração de profundidade na medida em que a filtração de torta de PM derivada de um motor de ignição positiva é promovida ou acentuada.

[00029] As indicações iniciais sugerem que a PM de ignição positiva entra em combustão com oxigênio em temperaturas mais baixas do que a PM de diesel. As investigações continuam, mas a invenção faz uso desta observação mediante o fornecimento de meios para capturar a PM de ignição positiva para a combustão com oxigênio.

[00030] De acordo com um aspecto, a invenção fornece um filtro para a filtragem de matéria particulada (PM) de gás de descarga emitido de um motor, tal como um motor de ignição positiva, por exemplo, um motor de ignição positiva de veículos tal como um motor de ignição positiva estequiometricamente operado ou um motor de ignição positiva de queima pobre, cujo filtro compreendendo um substrato poroso tendo superfícies de entrada e superfícies de saída, em que as superfícies de entrada são separadas das superfícies de saída por uma estrutura porosa contendo poros, por exemplo, poros superficiais, de um primeiro tamanho médio de poro, em que o substrato poroso é revestido com uma cobertura de lavagem compreendendo uma pluralidade de partículas sólidas em que a estrutura porosa do substrato poroso de cobertura de lavagem contém poros de um segundo tamanho médio de poro, e em que o segundo tamanho médio de poro é menor do que o primeiro tamanho médio de poro.

[00031] As indicações iniciais são de que a presente invenção é capaz de reduzir as emissões numéricas de partículas do motor de ignição positiva em > 30 %, tal como > 50 %, por exemplo, > 80 % ou até > 90 % na contrapressão aceitável.

[00032] O tamanho médio de poro pode ser determinado pela

porosimetria de mercúrio.

[00033] Ficará entendido que o benefício da invenção é substancialmente independente da porosidade do substrato. A porosidade é uma medida da porcentagem de espaço vazio em um substrato poroso e está relacionada a contrapressão em um sistema de descarga: em geral, quanto menor a porosidade, tanto maior a contrapressão. No entanto, a porosidade dos filtros para uso na presente invenção são tipicamente > 40 % ou > 50 % e as porosidades de 45 a 75 % tal como de 50 a 65 % ou de 55 a 60 % podem ser usadas com vantagem. O tamanho médio de poro do substrato poroso revestido com lavagem é importante para a filtração. Assim, é possível ter um substrato poroso de porosidade relativamente alta que é um filtro inferior porque o tamanho médio de poro também é relativamente elevado.

[00034] O substrato poroso pode ser um metal, tal como um metal sinterizado, ou uma cerâmica, por exemplo, carboneto de silício, cordierita, nitreto de alumínio, nitreto de silício, titanato de alumínio, alumina, cordierita, mulita, por exemplo, mulita acicular (ver, por exemplo, a WO 01/16050), polucita, um *thermet* tal como  $\text{Al}_2\text{OsZFe}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  ou  $\text{B}_4\text{CZFe}$ , ou compósitos compreendendo segmentos de qualquer um de dois ou mais destes. Em uma forma de realização preferida, o filtro é um filtro de fluxo de parede compreendendo um substrato de filtro poroso de cerâmica tendo uma pluralidade de canais de entrada e uma pluralidade de canais de saída, em que cada canal de entrada e cada canal de saída são definidos em parte por uma parede cerâmica de estrutura porosa, em que cada canal de entrada é separada de um canal de tomada por uma parede cerâmica de estrutura porosa. Esta disposição de filtro também é divulgada na SAE 810114, e referência pode ser feita a este documento para outros detalhes. Alternativamente, o filtro pode ser uma espuma, ou um assim chamado filtro parcial, tal como aqueles divulgados na EP 1057519 ou WO 01/080978.

[00035] As razões que motivam o revestimento de um filtro de fluxo de

parede para uma aplicação de diesel são tipicamente diferentes daquelas da presente invenção. Nas aplicações de diesel, uma cobertura de lavagem é empregada para introduzir componentes catalíticos no substrato de filtro, por exemplo, catalisadores para a oxidação de NO em NO<sub>2</sub>, mais um problema significativo é evitar questões de contrapressão quando a fuligem for acumulada. Consequentemente, um equilíbrio é acometido entre a atividade catalítica desejada e contrapressão aceitável. Em contraste, um fator primário motivador para a cobertura de lavagem de um substrato poroso para uso na presente invenção é atingir tanto uma eficiência de filtração desejada quanto atividade catalítica.

[00036] Em uma forma de realização, o primeiro tamanho médio de poro, por exemplo, de poros superficiais da estrutura porosa do substrato de filtro poroso é de 8 a 45  $\mu\text{m}$ , por exemplo, de 8 a 25  $\mu\text{m}$ , de 10 a 20  $\mu\text{m}$  ou de 10 a 15  $\mu\text{m}$ . Nas formas de realização particulares, o primeiro tamanho médio de poro é  $> 18 \mu\text{m}$ , tal como de 15 a 45  $\mu\text{m}$ , de 20 a 45  $\mu\text{m}$ , por exemplo, de 20 a 30  $\mu\text{m}$ , ou de 25 a 45  $\mu\text{m}$ .

[00037] Nas formas de realização, o filtro possui uma carga de cobertura de lavagem de  $> 0,015 \text{ g/cm}^3$  ( $> 0,25 \text{ g in}^{-3}$ ), tal como  $> 0,031 \text{ g/cm}^3$  ( $> 0,5 \text{ g in}^{-3}$ ) ou  $\geq 0,049 \text{ g/cm}^3$  ( $\geq 0,80 \text{ g in}^{-3}$ ), por exemplo, de 0,049 a 0,183  $\text{g/cm}^3$  (0,80 a 3,00  $\text{g in}^{-3}$ ). Nas formas de realização preferidas, a carga de cobertura de lavagem é  $> 0,061 \text{ g/cm}^3$  ( $> 1,00 \text{ g in}^{-3}$ ), tal como  $> 0,073 \text{ g/cm}^3$  ( $> 1,2 \text{ g in}^{-3}$ ),  $> 0,092 \text{ g/cm}^3$  ( $> 1,5 \text{ g in}^{-3}$ ), 0,098  $\text{g/cm}^3$  ( $> 1,6 \text{ g in}^{-3}$ ) ou  $> 0,122 \text{ g/cm}^3$  ( $> 2,00 \text{ g in}^{-3}$ ), ou, por exemplo, de 0,098 a 0,146  $\text{g/cm}^3$  (1,6 a 2,4  $\text{g in}^{-3}$ ). Nas combinações particulares de tamanho médio de poro do filtro e carga de cobertura de lavagem o filtro combina um nível desejável de filtração de particulado e atividade catalítica em contrapressão aceitável.

[00038] Em uma primeira forma de realização preferida, o filtro compreende uma cobertura de lavagem superficial, em que uma camada de cobertura de lavagem substancialmente cobre os poros superficiais da

estrutura porosa, e os poros do substrato poroso coberto de lavagem são definidos, em parte, pelos espaços entre as partículas (poros interpartículas) na cobertura de lavagem. Isto é, substancialmente nenhuma cobertura de lavagem entra na estrutura porosa do substrato poroso. Os métodos de produzir substratos de filtros porosos revestidos superficialmente incluem introduzir um polímero, por exemplo álcool polivinílico (PVA), na estrutura porosa, aplicando-se uma cobertura de lavagem ao substrato de filtro poroso incluindo o polímero e secando-se, depois calcinando-se o substrato coberto para queimar o polímero. Uma representação esquemática da primeira forma de realização é mostrada na Figura 2A.

[00039] Métodos de revestir substratos de filtro poroso são conhecidos da pessoa habilitada e incluem, sem limitação, o método descrito na WO 99/47260, isto é, um método de revestir um suporte monolítico, compreendendo as etapas de (a) localizar um meio de contenção sobre o topo de um suporte, (b) dosar uma quantidade predeterminada de um componente líquido no referido meio de contenção, ou na ordem de (a) para (b) ou de (b) para (a), e (c) pela aplicação de pressão ou vácuo, lançando referido componente líquido em pelo menos uma porção do suporte, e retendo substancialmente toda a referida quantidade dentro do suporte. Tais etapas do processo podem ser repetidas de outra extremidade do suporte monolítico em seguida à secagem do primeiro revestimento com queima/calцинаção opcional.

[00040] Nesta primeira forma de realização, um tamanho de poros médio entre partículas da cobertura de lavagem porosa é de 5,0 nm a 5,0  $\mu\text{m}$ , tal como de 0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$ .

[00041] Um D90 de partículas sólidas de cobertura de lavagem nesta primeira forma de realização de revestimento superficial pode ser maior do que o tamanho médio de poro do substrato de filtro poroso e pode situar-se na faixa de 10 a 40  $\mu\text{m}$ , tal como de 15 a 30  $\mu\text{m}$  ou de 12 a 25  $\mu\text{m}$ . “D90”, como

aqui usado, define a distribuição do tamanho de partículas em uma cobertura de lavagem em que 90 % das partículas presentes têm um diâmetro dentro da faixa especificada. De forma alternativa, nas formas de realização, o tamanho médio das partículas sólidas de cobertura de lavagem situa-se na faixa de 1 a 20  $\mu\text{m}$ . Será entendido que quanto mais ampla a faixa dos tamanhos de partícula na cobertura de lavagem, mais provável que a cobertura de lavagem possa entrar na estrutura porosa do substrato poroso. A expressão “substancialmente nenhuma cobertura de lavagem entre na estrutura porosa do substrato” deve, portanto, ser interpretada de acordo.

[00042] Em conformidade com uma segunda forma de realização, a cobertura de lavagem pode ser aplicada sobre as superfícies de entrada e/ou de saída e, também, dentro da estrutura porosa do substrato poroso. Acreditamos que um revestimento superficial ao redor de uma abertura de poro nas superfícies de entrada e/ou de saída, por esse meio estreitando, por exemplo, o tamanho de poros superficiais de um substrato de filtro bruto, favoreça a interação da fase de gás, incluindo PM sem substancialmente restringir o volume de poros, assim não dando origem a aumentos significativos na contrapressão. Isto é, os poros em uma superfície da estrutura porosa compreendem uma abertura de poros, e a cobertura de lavagem provoca um estreitamento da substancialmente todas as aberturas de poros. Uma representação esquemática da segunda forma de realização é mostrada na Figura 2B.

[00043] Métodos de produzir um filtro de acordo com a segunda forma de realização podem envolver formulação apropriada da cobertura de lavagem conhecida da pessoa versada na técnica, incluindo as características de ajuste da viscosidade e do umedecimento superficiais e aplicação de um vácuo apropriado em seguida ao revestimento do substrato poroso (ver também a WO 99/47260).

[00044] Na primeira e na segunda formas de realização, em que pelo



menos parte da cobertura de lavagem é aplicada sobre as superfícies de entrada e/ou de saída do substrato poroso, a cobertura de lavagem podendo ser aplicada sobre as superfícies de entrada, as superfícies de saída ou sobre as superfícies tanto de entrada quanto de saída. Adicionalmente qualquer uma ou ambas as superfícies de entrada ou de saída podem incluir uma pluralidade de camadas de cobertura de lavagem, em que cada camada de cobertura de lavagem dentro da pluralidade de camadas pode ser a mesma ou diferente, por exemplo o tamanho médio de poro em uma primeira camada podendo ser diferente daquele de uma segunda camada. Nas formas de realização, a cobertura de lavagem que se destine ao revestimento sobre as superfícies de saída não é necessariamente a mesma quanto às superfícies de entrada.

[00045] Quando tanto as superfícies de entrada quanto as de saída são revestidas, as formulações de cobertura de lavagem podem ser as mesmas ou diferentes. Quando ambas as superfícies de entrada e de saída forem cobertas de lavagem, o tamanho médio de poro da cobertura de lavagem sobre as superfícies de entrada pode ser diferente do tamanho médio de poro da cobertura de lavagem sobre as superfícies de saída. Por exemplo, o tamanho médio de poro da cobertura de lavagem sobre as superfícies de entrada pode ser menor do que o tamanho médio de poro da cobertura de lavagem sobre as superfícies de saída. No último caso, o tamanho médio de poro da cobertura de lavagem sobre as interfaces de saída pode ser maior do que o tamanho médio de poro do substrato poroso.

[00046] Embora seja possível que o tamanho médio de poro de uma cobertura de lavagem aplicada às superfícies de entrada seja maior do que o tamanho médio de poro do substrato poroso, é vantajoso ter cobertura de lavagem com poros menores do que o substrato poroso na cobertura de lavagem sobre as superfícies de entrada para impedir ou reduzir qualquer cinza ou detritos de combustão que possam entrar na estrutura porosa.

[00047] A EP 1663458 apresenta uma fibra de SCR, em que o filtro é

um monólito de fluxo de parede e em que uma composição de catalisador SCR permeia as paredes do monólito de fluxo de parede. A especificação divulga de uma forma geral que as paredes do filtro de fluxo de parede podem conter sobre elas, ou nelas (isto é, não ambas) um ou mais materiais catalíticos. De acordo com a divulgação, “permeia”, quando usado para descrever a dispersão de uma pasta fluida de catalisador sobre o substrato do monólito de fluxo de parede, significa que a composição catalisadora é dispersa inteiramente na parede do substrato.

[00048] Na segunda e terceira formas de realização, em que pelo menos parte da cobertura de lavagem esteja na estrutura porosa, um tamanho, por exemplo, um tamanho médio, das partículas de cobertura de lavagem sólidas, pode ser menor do que o tamanho médio de poro do substrato de filtro poroso, por exemplo, na faixa de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ , tal como de 1 a 18  $\mu\text{m}$ , de 1 a 16  $\mu\text{m}$ , de 2 a 15  $\mu\text{m}$  ou de 3 a 12  $\mu\text{m}$ . Nas formas de realização particulares, o tamanho acima mencionado das partículas de cobertura de lavagem é um D90, ao invés de um tamanho médio.

[00049] Em outras formas de realização particulares, a porosidade superficial da cobertura de lavagem é apresentada, por exemplo, em nossa WO 2006/040842 e WO 2007/116881.

[00050] Por “vazios” aqui na camada de cobertura de lavagem, denotamos que um espaço existe na camada definida pelo material sólido da cobertura de lavagem. Os vazios podem incluir qualquer vacância, poro fino, estado de túnel (cilindro, coluna prismática), fenda, etc., e pode ser introduzido pela inclusão em uma composição de cobertura de lavagem para aplicar sobre o substrato de filtro um material que seja comburido durante a calcinação de um substrato de filtro revestido, por exemplo, algodão ou materiais cortados em pedaços para dar origem a poros produzidos pela formação de gás sobre a decomposição ou combustão. Onde os vazios estão presentes, os vazios são diferentes, e, portanto, não devem ser levados em

conta para a determinação do tamanho médio de poro interpartículas da cobertura de lavagem porosa.

[00051] A relação média de vazios da cobertura de lavagem pode ser de 5 a 80 %, enquanto o diâmetro médio dos vazios pode ser de 0,2 a 500  $\mu\text{m}$ , tal como de 10 a 250  $\mu\text{m}$ .

[00052] A cobertura de lavagem para uso no filtro da invenção é de preferência um de cobertura de lavagem catalítica, e nas formas de realização é selecionada do grupo que consiste de um coletor de hidrocarboneto, um catalisador de três vias (TWC), um absorvente de  $\text{NO}_x$ , um catalisador de oxidação, um catalisador de redução catalítica seletiva (SCR), um catalisador de  $\text{NO}_x$  pobre e combinações de qualquer um de dois ou mais destes. Por exemplo, nas formas de realização preferidas, as superfícies de entrada são revestidas com uma cobertura de lavagem TWC ou composição absorvente de  $\text{NO}_x$  e as superfícies de saída são revestidos com a cobertura de lavagem SCR. Nesta disposição, o funcionamento rico do motor, por exemplo, para regenerar a capacidade de absorção de  $\text{NO}_x$  do absorvedor de  $\text{NO}_x$ , pode gerar amônia *in situ* no TWC ou absorvedor de  $\text{NO}_x$  para uso na redução de  $\text{NO}_x$  no catalisador de SCR sobre as superfícies de saída. Da mesma forma, um catalisador de oxidação pode incluir a funcionalidade de coletor de hidrocarboneto. Em uma forma de realização, as superfícies de entrada não são revestidas com o catalisador de SCR.

[00053] A cobertura de lavagem catalítica, tal como o TWC, absorvedor de  $\text{NO}_x$ , catalisador de oxidação, coletor de hidrocarboneto e catalisador de  $\text{NO}_x$  pobre, pode conter um ou mais metais do grupo de platina, particularmente aqueles selecionados do grupo que consiste de platina, paládio e ródio.

[00054] Os TWCs se destinam a catalisar três reações simultâneas: (i) a oxidação de monóxido de carbono em dióxido de carbono, (ii) a oxidação de hidrocarbonetos não queimados em dióxido de carbono e água, e (iii) a

redução de óxidos de nitrogênio em nitrogênio e oxigênio. Estas três reações ocorrem de forma mais eficiente quando o TWC recebe a descarga de um motor que funciona no ou ao redor do ponto estequiométrico. Como é conhecido na técnica, a quantidade de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (HC) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) emitidos quando o combustível de gasolina for submetido a combustão em um motor de combustão interna de ignição positiva (por exemplo, de ignição por centelha) é influenciada predominantemente pela relação de ar para combustível no cilindro de combustão. Um gás de descarga tendo uma composição estequiometricamente equilibrada é aquela em que as concentrações de gases oxidantes (NO<sub>x</sub> e O<sub>2</sub>) e gases redutores (HC e CO) são substancialmente correspondidas. A relação de ar para combustível que produz a composição de gás de descarga estequiometricamente equilibrada é tipicamente dada como 14,7:1.

[00055] Teoricamente, deveria ser possível alcançar a conversão completa da O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO e HC em uma composição de dos gases de descarga estequiometricamente equilibrada de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> e este é o dever do catalisador de três vias. De modo ideal, portanto, o motor deve ser operado de tal forma que a relação de ar para combustível da mistura de combustão produz a composição de gás de descarga estequiometricamente equilibrada.

[00056] Uma maneira de definir o equilíbrio composicional entre os gases oxidantes e gases redutores do gás de descarga é o valor lambda ( $\lambda$ ) do gás de descarga, que pode ser definido de acordo com a equação (1) como:

[00057] Relação de ar para combustível do motor real/relação estequiométrica de ar para combustível do motor, (1)

em que um valor de lambda de 1 representa uma composição gás de descarga estequiometricamente equilibrada (ou estequiométrica), em que um valor lambda de > 1 representa um excesso de O<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> e a composição é descrita como “pobre” e em que um valor lambda de < 1

representa um excesso de HC e CO e a composição é descrita como “rica”. Também é comum na técnica se referir à relação ar para combustível em que o motor opera como “estequiométrico”, “pobre” ou “rico”, dependendo da composição do gás de descarga a qual a relação de ar para combustível gera: por isso o motor a gasolina estequiometricamente operado ou o motor a gasolina de queima pobre.

[00058] Deve ser observado que a redução de  $\text{NO}_x$  em  $\text{N}_2$  usando um TWC é menos eficiente quando a composição de gás de descarga for pobre a estequiométrica. Igualmente, o TWC é menos capaz de oxidar CO e HC quando a composição de gás de descarga for rica. O desafio, portanto, é manter a composição do gás de descarga dentro do TWC, tão perto da composição estequiométrica quanto possível.

[00059] Naturalmente, quando o motor está em estado estacionário, é relativamente fácil de assegurar que a relação de ar para combustível é estequiométrica. No entanto, quando o motor é usado para impulsionar um veículo, a quantidade de combustível necessário muda transitoriamente dependendo da demanda de carga colocada sobre o motor pelo condutor. Isso torna o controle da relação de ar para combustível de modo que um gás de descarga estequiométrico é gerado para a conversão de três vias particularmente difícil. Na prática, a relação de ar para combustível é controlada por uma unidade de controle do motor, que recebe informação sobre a composição de gás de descarga de um sensor de oxigênio do gás de descarga (EGO) (ou lambda): um assim chamado sistema de realimentação de circuito fechado. Um aspecto deste sistema é que a relação de ar para combustível oscila (ou transtorna) entre ligeiramente rico do ponto estequiométrico (ou conjunto de controle) e um ligeiramente pobre, porque há uma defasagem de tempo associada com o ajuste da relação de ar para combustível. Este transtorno é caracterizado pela amplitude da relação de ar para combustível e a frequência de resposta (Hz).

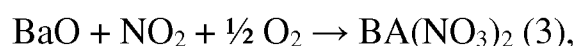
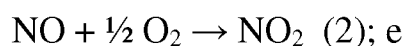
[00060] Os componentes ativos em um TWC típico compreendem um ou ambos de platina e paládio, em combinação com ródio, ou até mesmo apenas paládio (sem ródio), apoiados em um óxido área superficial elevada e um componente de armazenamento de oxigênio.

[00061] Quando a composição de gás de descarga for ligeiramente rica a partir do ponto de fixação, há uma necessidade de uma pequena quantidade de oxigênio para consumir o CO e HC não reagido, isto é, para tornar a reação mais estequiométrica. Inversamente, quando o gás de descarga se torna um pouco pobre, o excesso de oxigênio precisa ser consumido. Isto foi conseguido através do desenvolvimento da componente de armazenamento de oxigênio que libera ou absorve o oxigênio durante os transtornos. O componente armazenamento de oxigênio mais comumente usado em TWCs modernos é óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) ou um óxido misturado contendo cério, por exemplo, um óxido misturado de Ce/Zr.

[00062] Catalisadores absorventes de  $\text{NO}_x$  (NACs) são conhecidos, por exemplo, da Patente U.S. nº 5.473.887 e são delineados para adsorver óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) do gás pobre de exaustão ( $\lambda > 1$ ) e dessorver o  $\text{NO}_x$  quando a concentração de oxigênio no gás de exaustão seja baixada. O  $\text{NO}_x$  dessorvido pode ser reduzido a  $\text{N}_2$  com um redutor adequado, por exemplo o combustível gasolina, promovido por um componente catalisador tal como o ródio, do próprio NAC ou localizado a jusante do NAC. Na prática, o controle da concentração de oxigênio pode ser ajustado a uma composição de oxirredução desejada intermitentemente em resposta a uma capacidade de adsorção de  $\text{NO}_x$  do que permaneça calculada, do NAC, por exemplo mais rica do que a operação do desenvolvimento do motor normal (mas ainda pobre de composição estequiométrica ou  $\lambda = 1$ ), estequiométrica ou rica de estequiométrica ( $\lambda < 1$ ). A concentração de oxigênio pode ser ajustada por vários meios, por exemplo por estrangulamento, injeção de combustível de hidrocarboneto adicional em um cilindro do motor, tal como

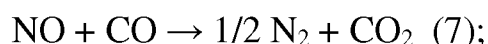
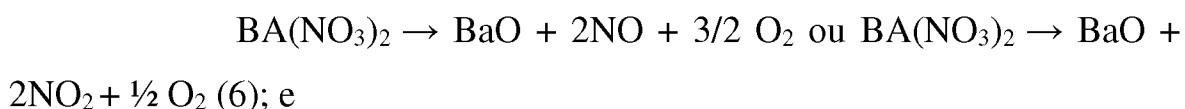
durante o curso de descarga ou injetando-se combustível de hidrocarboneto diretamente no gás de exaustão a jusante de um cano de distribuição do motor.

[00063] Uma formulação de NAC típica inclui um componente de oxidação catalítica, tal como uma quantidade significativa de platina, isto é, substancialmente mais do que é necessário para uso como um promotor, tal como um promotor em um TWC, de um componente de armazenagem de  $\text{NO}_x$ , tal como bário, e um catalisador de redução, por exemplo ródio. Um mecanismo comumente dado para armazenagem de  $\text{NO}_x$  de um gás de exaustão pobre para esta formulação é:



em que, na reação (2), o óxido nítrico reage com oxigênio sobre sítios de oxidação ativos sobre a platina para formar  $\text{NO}_2$ . A reação (3) envolve a adsorção do  $\text{NO}_2$  pelo material de armazenagem na forma de um nitrato inorgânico.

[00064] Em concentrações de oxigênio mais baixas e/ou em temperaturas elevadas, a espécie de nitrato se torna termodinamicamente instável e se decompõe, produzindo  $\text{NO}$  ou  $\text{NO}_2$  de acordo com a reação (4) abaixo. Na presença de um redutor adequado, estes óxidos de nitrogênio são subsequentemente reduzidos por monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos a  $\text{N}_2$ , os quais podem tomar lugar sobre o catalisador de redução [ver reação (5)].



(Outras reações incluem  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  seguida por  $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + y\text{H}_2\text{O}$  ou  $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  etc.).

[00065] Nas reações de (2) a (5) acima, a espécie de bário reativo é fornecida como o óxido. Entretanto, fica entendido que na presença de ar a maioria do bário se acha na forma do carbonato ou, possivelmente, do hidróxido. A pessoa versada pode adaptar os esquemas de reação acima de acordo para as espécies de bário outras que não o óxido e a consequência dos revestimentos catalíticos na corrente de exaustão.

[00066] Os catalisadores de oxidação promovem a oxidação de monóxido de carbono em dióxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados em dióxido de carbono e água. Os catalisadores de oxidação típicos incluem platina e/ou paládio sobre um suporte de área superficial elevada.

[00067] Coletores de hidrocarboneto tipicamente incluem peneiras moleculares e também podem ser catalisados, por exemplo, com um metal do grupo de platina tal como platina ou uma combinação tanto de platina quanto de paládio.

[00068] Os catalisadores de SCR podem ser selecionados do grupo consistindo de pelo menos um de Cu, Hf, La, Au, In, V, lantanídeos e metais de transição do Grupo VIII, tais como Fe, sustentados em um óxido refratário ou peneira molecular. Os óxidos refratários adequados incluem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e óxidos misturados contendo dois ou mais destes. O catalisador não zeólito também pode incluir óxido de tungstênio, por exemplo,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ .

[00069] Os catalisadores de  $\text{NO}_x$  pobres, às vezes também chamados de catalisadores de hidrocarboneto-SCR, catalisadores de  $\text{DeNO}_x$  ou até mesmo catalisadores de redução catalítica não seletivos, incluem  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZSM-5 de troca de Cu  $\text{Pt}$ , Fe, Co ou Ir, zeólitos protonados, tais como H-ZSM-5 ou zeólitos H-Y, perovskitas e  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na redução catalítica seletiva (SCR) por hidrocarbonetos (HC), HC reage com  $\text{NO}_x$ , em vez de  $\text{O}_2$ , para formar nitrogênio,  $\text{CO}_2$  e água de acordo com a equação (6):





[00070] A reação não seletiva competitiva com oxigênio é dada pela equação (7):



[00071] Portanto, bons catalisadores de HC-SCR são mais seletivos para a reação (6) do que a reação (7).

[00072] Nas formas de realização particulares, a cobertura de lavagem compreende pelo menos uma peneira molecular, tal como um zeólito de aluminossilicato ou um SAPO, para a coleta de PM de ignição positiva. A pelo menos uma peneira molecular pode ser uma peneira molecular de poro médio ou grande, por exemplo. Por “peneira molecular de poros pequenos” aqui queremos dizer peneiras moleculares contendo um anel de tamanho máximo de 8, tal como CHA; por “peneira molecular de poros médios” aqui queremos dizer uma peneira molecular contendo um anel de tamanho máximo de 10, tal como ZSM-5 e por “peneira molecular de poros grandes” aqui queremos dizer uma peneira molecular tendo um tamanho de anel máximo de 12, tais como beta. As peneiras moleculares de poros pequenos são potencialmente vantajosas para uso em catalisadores SCR - ver, por exemplo, a WO 2008/132452.

[00073] As peneiras moleculares particulares com aplicação na presente invenção são selecionadas do grupo consistindo de AEI, ZSM-5, ZSM-20, ERI incluindo ZSM-34, mordenita, ferrierita, BEA incluindo Beta, Y, CHA, LEV incluindo Nu-3, MCM-22 e EU-I.

[00074] Nas formas de realização, as peneiras moleculares podem ser não metalizadas ou metalizadas com pelo menos um metal selecionado do grupo consistindo de grupos IB, HB, IIIA, IIIB, VB, VIB, VIB e VIII da tabela periódica. Quando metalizadas, o metal pode ser selecionado do grupo que consiste de Cr, Co, Cu, Fe, Hf, La, Ce, In, V, Mn, Ni, Zn, Ga e os metais preciosos Ag, Au, Pt, Pd e Rh. Tais peneiras moleculares metalizadas podem

ser usadas em um processo para seletivamente catalisar a redução de óxidos de nitrogênio em gás de descarga de ignição positiva utilizando um redutor. Por “metalizada” aqui queremos dizer incluir peneiras moleculares incluindo um ou mais metais incorporados a uma estrutura da peneira molecular, por exemplo, Fe na estrutura Beta e Cu na estrutura CHA. Como mencionado acima, onde o redutor for um hidrocarboneto, o processo é às vezes chamado de “redução catalítica seletiva de hidrocarboneto (HC-SCR)”, “catálise de NO<sub>x</sub> pobre” ou “catálise de DeNO<sub>x</sub>”, e os metais especiais para este pedido incluem Cu, Pt, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Ce, Ga. O redutor de hidrocarboneto pode ser introduzido no gás de descarga por meio de técnicas de controle do motor, por exemplo, pós-injeção tardia ou após a injeção precoce (assim chamada “após a injeção”).

[00075] Onde o redutor for um redutor nitrogenado (assim chamado “NH<sub>3</sub>-SCR”), os metais de interesse particular são selecionados do grupo consistindo de Ce, Fe e Cu. Os redutores nitrogenados adequados incluem amônia. A amônia pode ser gerada *in situ*, por exemplo, durante a regeneração de um NAC disposto a montante do filtro ou pelo contato de um TWC com o gás de descarga rico derivado do motor (ver as alternativas para as reações (4) e (5) mais acima). Alternativamente, o redutor nitrogenado ou um precursor deste pode ser injetado diretamente no gás de escape. Os precursores adequados incluem formiato de amônio, uréia e carbamato de amônio. A decomposição do precursor em amônia e outros subprodutos pode ser pela hidrólise hidrotérmica ou catalítica.

[00076] A densidade celular dos filtros de fluxo de parede diesel no uso prático pode ser diferente dos filtros de fluxo de parede para uso na presente invenção, em que a densidade celular dos filtros de fluxo de parede diesel é geralmente de 46,51 células por centímetro quadrado (300 células por polegada quadrada (cpsi)) (1 polegada quadrada = 6,45 cm<sup>2</sup>) ou menos, por exemplo, 15,50 ou 31,00 células por centímetro quadrado (100 ou 200 cpsi),

de modo que os componentes de PM diesel relativamente maiores podem entrar nos canais de entrada do filtro sem se tornarem afetados na área sólida frontal do filtro de particulado diesel, aglutinando e incrustando assim o acesso aos canais abertos, visto que os filtros de fluxo de parede para uso na presente invenção podem ser de até 46,5 células por centímetro quadrado (300 cpsi) ou maiores, tais como 54,3 células por centímetro quadrado (350 cpsi), 62,0 células por centímetro quadrado (400 cpsi), 93,0 células por centímetro quadrado (600 cpsi), 139,5 células por centímetro quadrado (900 cpsi) ou mesmo 186,0 células por centímetro quadrado (1200 cpsi).

[00077] Uma vantagem de usar altas densidades celulares é que o filtro pode ter uma seção transversal reduzida, por exemplo, diâmetro, do que os filtros de particulado diesel, que é uma vantagem prática útil que aumenta as opções de projeto para a localização de sistemas de descarga em um veículo.

[00078] De acordo com um outro aspecto, a invenção fornece um sistema de descarga para um motor de ignição positiva, cujo sistema compreende um filtro de acordo com a invenção. Os motores de ignição positiva para uso neste aspecto da invenção podem ser abastecidos por combustível a gasolina, combustível a gasolina misturado com oxigenados incluindo metanol e/ou etanol, gás de petróleo líquido ou gás natural comprimido.

[00079] Em uma forma de realização, o sistema de descarga compreende meios para injetar um líquido redutor, por exemplo, um redutor de hidrocarboneto ou nitrogenado ou um precursor deste, no gás de descarga a montante do filtro. Em uma forma de realização particular, o fluido redutor é um composto nitrogenado.

[00080] Em uma forma de realização particular, o injetor e o filtro estão ambos localizados a jusante de um TWC.

[00081] Em outro aspecto, a invenção provê um motor de ignição a compressão compreendendo um sistema de descarga de acordo com a

invenção e a um veículo que compreende um tal motor de ignição positiva. Em uma forma de realização preferida, o motor de ignição positiva é um motor de ignição positiva de injeção direta.

[00082] Em um outro aspecto, a invenção fornece um método de capturar a matéria particulada (PM) do gás de descarga emitido de um motor de ignição positiva por filtração profunda, método este que compreende o contato do gás de descarga contendo a PM com um filtro compreendendo um substrato poroso tendo superfícies de entrada e de saída, em que as superfícies de entrada são separadas das superfícies de saída por uma estrutura porosa contendo poros de um primeiro tamanho de poros médio, em que o substrato poroso é revestido com uma cobertura de lavagem compreendendo uma pluralidade de partículas sólidas em que a estrutura porosa do substrato poroso coberto com uma cobertura de lavagem contém poros de um segundo tamanho médio de poro, e em que o segundo tamanho médio de poro é menor do que o primeiro tamanho médio de poro.

[00083] A fim de que a invenção possa ser mais completamente entendida, referência é feita aos desenhos anexos, em que:

[00084] A Figura 1 é um gráfico que mostra a distribuição de tamanhos da PM no gás de descarga de um motor diesel. Para comparação, uma distribuição da medida de gasolina é mostrada na Figura 4 da SAE 1999-01-3530;

[00085] As Figuras 2A-C apresentam desenhos esquemáticos de três formas de realização dos substratos de filtro poroso de cobertura de lavagem de acordo com a invenção;

[00086] A Figura 3 é um gráfico esquemático da porosimetria do mercúrio relacionando a distribuição do tamanho de poros de um substrato de filtro poroso, uma camada de cobertura de lavagem porosa e um substrato de filtro poroso incluindo uma camada de cobertura de lavagem superficial porosa e a Figura 4 é uma Tabela que demonstra uma matriz de tamanho de

poro de substrato do filtro de fluxo de parede vs. a carga de cobertura de lavagem que indica a adequação do filtro de fluxo de parede revestido para uso em um sistema de pós-tratamento de gás de descarga de gasolina veicular.

[00087] As Figuras 2A-C mostram uma seção transversal através de um substrato 10 de filtro poroso compreendendo um poro superficial 12. A Figura 2A mostra uma primeira forma de realização, caracterizando uma camada 14 de cobertura de lavagem superficial porosa que compreende partículas de cobertura de lavagem sólidas, partículas estas cujos espaços entre elas definem os poros (poros entre partículas). Pode-se observar que a camada 14 de cobertura de lavagem substancialmente cobre o poro 12 da estrutura porosa e que um tamanho de poros médio dos poros entre partículas 16 é menor do que o tamanho de poro médio 12 do substrato 10 de filtro poroso.

[00088] A Figura 2B mostra uma segunda forma de realização compreendendo uma cobertura de lavagem que é aplicada sobre uma superfície de entrada 16 e adicionalmente dentro de uma estrutura porosa 12 do substrato poroso 10. Pode-se observar que a camada 14 de cobertura de lavagem causa um estreitamento de uma abertura de poro do poro superficial 12, de tal modo que um tamanho médio de poro 18 do substrato poroso revestido é menor do que o tamanho 12 de poro médio do substrato 10 de filtro poroso.

[00089] A Figura 2C mostra uma terceira forma de realização em que a cobertura de lavagem 14 se assenta substancialmente dentro, isto é, penetra, da estrutura porosa 12 do substrato poroso 10.

[00090] A Figura 3 mostra uma ilustração de um gráfico que relaciona o tamanho de poros ao número de poros para um substrato 20 de filtro poroso, uma camada 22 de cobertura de lavagem porosa e um substrato de filtro diesel poroso que inclui uma camada 24 de cobertura de lavagem superficial. Pode-se observar que o substrato de filtro tem um tamanho médio de poro da ordem

de cerca de 15  $\mu\text{m}$ . A camada de cobertura de lavagem tem uma distribuição bimodal compreendida de poros entre partículas 22A (na extremidade nanométrica da faixa) e poros entre partículas 22B em relação à extremidade micrométrica da escala. Pode-se também observar que, pelo revestimento do substrato de filtro poroso com uma cobertura de lavagem de acordo com a invenção, a distribuição de poros do substrato de filtro bruto é alterada na direção do tamanho de poros da cobertura de lavagem entre partículas (ver flecha).

[00091] A Figura 4 apresenta uma matriz que mostra os resultados preliminares de um estudo de carga de cobertura de lavagem para uma cobertura de lavagem de catalisador de três vias em três filtros de fluxo de parede com diferentes tamanhos de poros médios. Em conclusão, há uma faixa de contrapressão aceitável e filtração partindo com uma combinação de filtro de fluxo de parede de tamanho médio de poro de 13  $\mu\text{m}$  e carga de cobertura de lavagem relativamente baixa 0,024  $\text{g}/\text{cm}^3$  (0,4  $\text{g in}^{-3}$ ) através dos substratos de tamanho de poro de 20  $\mu\text{m}$  e 13  $\mu\text{m}$  tendo cargas de 0,049  $\text{g}/\text{cm}^3$  (0,8  $\text{g in}^{-3}$ ) para as cargas de 0,098 e 0,146  $\text{g}/\text{cm}^3$  (1,6 e 2,4  $\text{g in}^{-3}$ ) nos substratos de tamanho médio de poro de 38  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ .

[00092] No entanto, sobrejacente a esta matriz para uso de catalisador de três vias é que as cargas de cobertura de lavagem de  $\geq 0,098 \text{ g}/\text{cm}^3$  ( $\geq 1,6 \text{ g in}^{-3}$ ) são preferíveis para a atividade aceitável de catalisador de três vias em um produto único. A invenção permite que uma combinação de atividade de catalisador de três vias suficiente e filtração de PM seja alcançada sem um aumento significativo na contrapressão. As cargas de cobertura de lavagem aumentadas sobre os substratos de filtro de fluxo de parede de tamanho médio de poro podem apenas ser utilizadas em aplicações que podem tolerar aumento da contrapressão. Com referência à Figura 4, enquanto que em certas aplicações onde os aumentos da contrapressão podem ser tolerados, um substrato de filtro de fluxo de parede de tamanho médio de poro de média de

13  $\mu\text{m}$  pode ser usado em combinação com carga de lavagem de cobertura  $\geq 0,098 \text{ g/cm}^3$  ( $\geq 1,6 \text{ g in}^{-3}$ ), atualmente preferimos utilizar um tamanho médio de poro de  $\geq 20 \mu\text{m}$  para cargas de  $\geq 0,098 \text{ g/cm}^3$  ( $\geq 1,6 \text{ g in}^{-3}$ ) para alcançar um equilíbrio desejável entre a atividade do catalisador, filtração e contrapressão. Um benefício da invenção é que um catalisador de três vias do estado da técnica compreendendo um substrato monólito de fluxo contínuo que está tipicamente localizado em um veículo sob o piso ou localização próxima, pode ser substituído por um filtro de acordo com a invenção para fornecer atividade suficiente de três vias para atender a exigências legais para a emissões gasosas de HC, CO e NO<sub>x</sub>, enquanto que também cumpre os padrões numéricos de partícula como exigido pelo por exemplo, padrões Euro 6.

[00093] O filtro de acordo com a invenção pode obviamente ser usado em combinação com outros componentes de pós-tratamento do sistema de descarga para fornecer um mecanismo de pós-tratamento do sistema de descarga completo, por exemplo, um TWC de baixa massa térmica a montante do filtro e/ou a jusante dos elementos catalíticos, por exemplo, coletor de NO<sub>x</sub> ou catalisador de SCR, de acordo com requisitos específicos. Assim, em aplicações veiculares de ignição positiva que produzem temperaturas de gás de descarga do ciclo em condução relativamente fria, contemplamos o uso de um TWC de baixa massa térmica disposto a montante do filtro de acordo com a invenção. Para aplicações de ignição positiva de queima pobre veicular, consideramos o uso de um filtro de acordo com a invenção a montante ou a jusante de um coletor de NO<sub>x</sub>. Em motores de ignição positiva estequiometricamente operados veiculares, acreditamos que o filtro de acordo com a presente invenção pode ser usado como um componente de pós-tratamento do sistema de descarga catalítico único. Isto é, em certas aplicações o filtro de acordo com a presente invenção está adjacente e em comunicação direta de fluido com o motor sem a intervenção de

catalisadores entre eles; e/ou uma saída para a atmosfera de um sistema de pós-tratamento do gás de descarga está adjacente e em comunicação direta de fluido com o filtro de acordo com a presente invenção sem a intervenção de catalisadores entre eles.

[00094] Um requisito adicional de um TWC é uma necessidade de fornecer uma função de diagnóstico para a sua vida útil, os assim chamados “diagnósticos a bordo” ou OBD. Um problema nos OBD surge onde há capacidade de armazenamento insuficiente de oxigênio no TWC, porque os processos de OBD para os TWCs utilizam a capacidade de armazenamento de oxigênio remanescente para diagnosticar a função de catalisador remanescente. No entanto, se a cobertura de lavagem insuficiente for carregada no filtro tal como nos Exemplos específicos divulgados nas US 2009/0193796 e WO 2009/043390, pode não existir OSC suficiente presente para fornecer um OSC preciso “delta” para os propósitos de OBD. Uma vez que a presente invenção permite cargas de cobertura de lavagem que se aproximam dos TWCs do estado da técnica correntes, os filtros para uso na presente invenção podem ser usados com vantagem nos processos correntes de OBD.

[00095] Para que a invenção possa ser mais completamente compreendida os seguintes Exemplos a seguir são fornecidos somente a título de ilustração. As cargas de cobertura de lavagem citadas nos Exemplos foram obtidas utilizando o método divulgado na WO 99/47260 descrita mais acima mediante o revestimento de metade da cobertura de lavagem a partir de uma extremidade e a metade restante da cobertura de lavagem a partir da outra extremidade, isto é, a cobertura de lavagem inteira não foi revestida apenas nos canais de entrada ou saída do filtro, mas em ambos os canais de entrada e saída do filtro.

#### Exemplo 1

[00096] Dois revestimentos de catalisador de três vias (TWC) foram



preparados em uma carga de cobertura de lavagem de  $0,146 \text{ g/cm}^3$  ( $2,4 \text{ g/in}^3$ ) e uma carga de metal precioso de  $3,0 \text{ g/l}$  ( $85 \text{ g/ft}^3$ ) (Pd:Rh 16:1); um foi moído para um tamanho de partícula pequeno ( $d_{90} < 5 \text{ }\mu\text{m}$ ) que seria esperado de passar na estrutura de poros de um filtro de fluxo de parede (“através da parede”), enquanto que o outro foi menos moído ( $d_{90} < 17 \text{ }\mu\text{m}$ ) de modo que seria esperado preferencialmente localizar mais na superfície da parede do filtro de fluxo de parede (“sobre a parede”). Os revestimentos foram aplicados substratos de filtro de fluxo de parede de cordierita de  $118,36 \times 114,30 \text{ mm}$  ( $4,66 \times 4,5$  polegadas) com uma densidade celular de 46,51 células por centímetro quadrado (300 células por polegada quadrada) tendo  $0,305 \text{ mm}$  (12 milésimos de uma polegada) de espessura da parede (“300/12”), com um tamanho de poro nominal médio de 20 micrômetros (mais adiante “mícrons”) (62 % de porosidade). Cada filtro foi hidrotermicamente amadurecido em forno a  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas e instalado em uma posição de acoplamento fechado em um automóvel de passageiros Euro 5 com um motor a gasolina com injeção direta de 1.4 L. Cada filtro foi avaliado por um mínimo de três ciclos de acionamento MVEG-B, medindo a redução nas emissões de número de partícula em relação a um catalisador de referência, em que o filtro foi trocado por um TWC revestido em um monólito de substrato de fluxo contínuo na mesma cobertura de lavagem e cargas de metais preciosos – e o diferencial de contrapressão foi determinado entre os sensores montados a montante e a jusante do filtro (ou catalisador de referência).

[00097] Na Europa, desde o ano de 2000 (padrão de emissão Euro 3) as emissões são testadas através do New European Driving Cycle (NEDC). Este consiste em quatro repetições do ciclo de estrada ECE 15 anterior mais um Extra Urban Driving Cycle (EUDC) sem nenhum período de aquecimento de 40 segundos antes de se iniciar a amostragem das emissões. Este teste de partida a frio modificada é também referido como o ciclo de condução

“MVEG-B”. Todas as emissões são expressas em g/kg.

[00098] A legislação de que implementa a Euro 5/6 introduz um novo método de medição da emissão de massa PM desenvolvido pelo UN/ECE Particulate Measurement Programme (PMP) que ajusta os limites de emissão de massa PM para levar em conta as diferenças nos resultados com o uso de métodos velhos e novos. A legislação do Euro 5/6 também introduz um limite de emissão do número de partículas (método PMP), além dos limites com base na massa.

[00099] Os resultados na Tabela 1 demonstram que os filtros preparados com a cobertura de lavagem de tamanho de partícula maior “sobre a parede” significativamente melhoraram a redução de número de partículas do que os filtros preparados com a cobertura de lavagem de tamanho de partícula menor “através da parede”, com um pequeno, mas aceitável, aumento da contrapressão máxima.

Propriedades do filtro de amostra	Tipo de cobertura de lavagem	% de redução PN vs. referência de fluxo contínuo	BP média (Pa(mbar)) em 79 kph de cruzeiro do ciclo de acionamento MVEG-B	BP máxima (Pa(mbar)) durante qualquer ciclo de acionamento MVEG-B
20 $\mu\text{m}$ , 62%	através da parede	75	1430 (14,3)	7350 (73,5)
20 $\mu\text{m}$ , 62%	sobre a parede	83	1620 (16,2)	10420 (104,2)

Tabela 1. Efeito da localização de cobertura de lavagem dentro do filtro sobre a redução do número de partículas e contrapressão (BP).

### Exemplo 2

[000100] Substratos de filtro de fluxo de parede de cordierita de 143,76 x 76,20 mm (5,66 x 3 polegadas) com uma densidade celular de 46,51 células por centímetro quadrado (300 células por polegada quadrada) e uma espessura de parede de 0,305 mm (12 milésimos de uma polegada) foram revestidos com um revestimento de catalisador de três vias (TWC) em uma carga de cobertura de lavagem de 0,049 g/cm<sup>3</sup> (0,8 g/in<sup>3</sup>) e uma carga de paládio de

2,83 g/l (80 g/ft<sup>3</sup>). Três estruturas de poros foram comparadas: um tamanho médio de poro nominal de 38 microns em 65 % de porosidade, um tamanho médio de poro nominal de 20 microns em 62 % de porosidade e um tamanho médio de poro nominal de 15 microns em 52 % de porosidade. Cada filtro foi hidrotermicamente amadurecido em forno a 980 °C durante 4 horas e instalado na posição sob o piso em um automóvel de passageiros Euro 4 com um motor a gasolina com injeção direta 1.4 L, com um catalisador de três vias totalmente formulado revestido sobre um monólito de substrato de fluxo contínuo localizado na posição de acoplamento fechado, isto é, a montante do filtro. Cada filtro foi avaliado por um mínimo de três ciclos de acionamento MVEG-B, que mede a redução das emissões de número de partícula em relação a um sistema de referência, em que o filtro sob o piso foi trocado por um TWC revestido em um monólito de substrato de fluxo contínuo em cobertura de lavagem e cargas de paládio idênticas e o diferencial de contrapressão foi determinado entre os sensores montados a montante do TWC de acoplamento fechado e a jusante do filtro (ou catalisador de referência). Os resultados de contrapressão máxima fornecidos na Tabela 2 são a leitura de contrapressão na terceira repetição do ciclo MVEG-B.

[000101] Os resultados na Tabela 2 demonstram que o filtro de 38 microns tinha níveis significativamente mais baixos de remoção do número de partículas (insuficiente para esta aplicação de veículo), ainda que com menor contrapressão. O filtro de 20 microns forneceu níveis aceitáveis de redução do número de partículas com um aumento moderado da contrapressão. O filtro de 15 microns foi o mais eficaz na redução das emissões de número de partículas, mas tinha contrapressão significativamente maior do que a versão de filtro de 20 microns.

propriedades do filtro de amostra	% de redução PN vs. referência de fluxo contínuo	BP média (Pa(mbar)) em 70 kph de cruzeiro do terceiro ciclo de acionamento MVEG-B	BP máxima (Pa(mbar)) durante o terceiro ciclo de acionamento MVEG-B
38 µm, 65%	18	750 (7,5)	5250 (52,5)
20 µm, 62%	85	1210 (12,1)	6890 (68,9)

15 $\mu\text{m}$ , 52%	92	1880 (18,8)	9750 (97,5)
------------------------	----	-------------	-------------

Tabela 2. Comparação da redução de número de partículas e contrapressão (BP) para diferentes filtros de tamanho de poros.

### Exemplo 3

[000102] Substratos de filtro de fluxo de parede de cordierita 300/12 de 118,36 x 114,30 mm (4,66 x 4,5 polegadas) com um tamanho médio de poro nominal de 20 microns e porosidade de 62 % foram revestidos com um revestimento de catalisador de três vias em cargas de cobertura de lavagem de 0,049, 0,098 e 0,146 g/cm<sup>3</sup> respectivamente (0,8, 1,6 e 2,4 g/in<sup>3</sup> respectivamente). Cada amostra tinha uma carga de metal precioso de 3,0 g/l (85 g/ft<sup>3</sup>) (Pd:Rh 16:1). Cada filtro foi hidrotermicamente amadurecido em forno a 980 °C durante 4 horas e instalado na posição de acoplamento fechado em um automóvel de passageiros Euro 4 com um motor a gasolina com injeção direta 1.4 L. Cada filtro foi avaliado por um mínimo de três ciclos de acionamento MVEG-B, que mede a redução das emissões de número de partícula em relação a um catalisador de referência, em que o filtro de acoplamento fechado foi trocado por um TWC revestido em um monólito de substrato de fluxo contínuo em uma cobertura de lavagem e carga de metal precioso idênticas, o diferencial de contrapressão e a eficiência de conversão para as emissões de HC, CO e NO<sub>x</sub> foram determinados entre os sensores montados a montante e a jusante do filtro (ou catalisador de referência). Apenas a conversão de hidrocarbonetos sem metano (NMHC) é relatada na Tabela 3 (NMHC para Euro 6 é 68 mg/km dentro de um limite de emissão de hidrocarboneto total de 100 mg/km).

[000103] Os resultados na Tabela 3 demonstram que o filtro preparado com uma carga de cobertura de lavagem de 0,049 g/cm<sup>3</sup> (0,8 g/in<sup>3</sup>) tinha níveis significativamente mais baixos de remoção do número de partículas e menor eficiência de conversão de NMHC. Tal desempenho de TWC não seria suficiente para atender os limites de emissões gasosas de Euro 6 para um

automóvel de passageiros típico. O aumento da carga de cobertura de lavagem para 0,098 e 0,146 g/cm<sup>3</sup> (1,6 e 2,4 g/in<sup>3</sup>) forneceu maiores reduções nas emissões de número de partícula, embora em crescente, mas aceitável, contrapressão. A atividade de TWC (como representado na Tabela 3 pelo desempenho de NMHC) também foi significativamente melhorada com as cargas de cobertura de lavagem mais elevadas.

carga de cobertura de lavagem da amostra	% de redução PN vs. referência de fluxo contínuo	BP média (Pa(mbar)) em 70 kph de cruzeiro do ciclo de acionamento MVEG-B	BP máxima (Pa(mbar)) durante qualquer ciclo de acionamento MVEG-B	% da <sup>†</sup> meta de engenharia da NMHC do Euro 6
0,8	53	770 (7,7)	5100 (51)	110
1,6	63	1010 (10,1)	6500 (65)	88
2,4	67	1870 (18,7)	10000 (100)	81

Tabela 3. Comparação da redução de número de partículas, contrapressão (BP) e atividade de TWC em diferentes cargas de cobertura de lavagem.

[000104] A “meta de engenharia” é frequentemente utilizada pelos fabricantes de veículos e representa uma porcentagem das emissões legalizadas. Para os propósitos destes Exemplos, temos utilizado uma meta de engenharia de 80 %. Visto que o padrão de NMHC do Euro 6 é 68 mg/km, a meta de engenharia é 54 mg/km. A porcentagem calculada deste número é usada para avaliar a redução nos resultados de NMHC alcançados ao longo o ciclo de acionamento de MVEG-B. Isto dá valores acima e abaixo de 100 % que se relacionam bem com a atividade do catalisador de três vias aceitável.

#### Exemplo 4

[000105] Substratos de filtro de fluxo de parede de cordierita 300/12 de 118,36 x 114,30 mm (4,66 x 4,5 polegadas) com uma densidade celular de 46,51 células por centímetro quadrado (300 células por polegada quadrada) e uma espessura de parede de aproximadamente 0,3 mm foram revestidos com um revestimento de catalisador de três vias em uma carga de cobertura de lavagem de 0,098 g/cm<sup>3</sup> (1,6 g/in<sup>3</sup>) e uma carga de metal precioso de 3,0 g/l

(85 g/ft<sup>3</sup>) (Pd:Rh 16:1). Duas estruturas de poro foram comparadas: um tamanho médio de poro nominal de 38 microns em 65 % de porosidade e um tamanho médio de poro nominal de 20 microns em 62 % de porosidade. Uma amostra de poro pequeno não foi avaliada porque, a partir dos resultados obtidos do Exemplo 2, a contrapressão foi esperada de ser demasiada grande para o automóvel de passageiros Euro 4 neste teste. Cada filtro foi hidrotermicamente amadurecido em forno a 980 °C durante 4 horas e instalado em uma posição de acoplamento fechado em um automóvel de passageiros Euro 4 com um motor a gasolina com injeção direta 1.4 L. Cada filtro foi avaliado por um mínimo de três ciclos de acionamento MVEG-B, que mede a redução das emissões de número de partícula em relação a um catalisador de referência, em que o filtro de acoplamento fechado foi trocado por um TWC revestido em um monólito de substrato de fluxo contínuo em uma cobertura de lavagem e carga de metal precioso idênticas, o diferencial de contrapressão e a eficiência de conversão para as emissões de HC, CO e NO<sub>x</sub> foram determinados entre os sensores montados a montante e a jusante do filtro (ou catalisador de referência). Apenas a conversão de hidrocarbonetos sem metano (NMHC) é relatada na Tabela 4.

[000106] Os resultados na Tabela 4 demonstram que o filtro de 38 microns tinha níveis significativamente mais baixos de remoção do número de partículas (insuficiente para esta aplicação de veículo) e contrapressão mais baixa, que pode ser aceitável em outras aplicações de veículo. O filtro de 20 microns forneceu bons níveis de redução do número de partículas com um aumento moderado na contrapressão. Ambas as amostras tinham boa atividade de TWC em uma carga de cobertura de lavagem de 0,098 g/cm<sup>3</sup> (1,6 g/in<sup>3</sup>).

propriedades do filtro de amostra	% de redução PN vs. referência de fluxo contínuo	BP média (Pa(mbar)) em 70 kph de cruzeiro do ciclo de acionamento	BP máxima (Pa(mbar)) durante qualquer ciclo de acionamento MVEG-B	% da +meta de engenharia da NMHC do Euro 6
-----------------------------------	--	---	---	--

		MVEG-B		
38 $\mu\text{m}$ , 65%	34	590 (5,9)	4340 (43,4)	88
20 $\mu\text{m}$ , 62%	63	1010 (10,1)	6500 (65)	88

Tabela 4. Comparação da redução de número de partículas, contrapressão (BP) e atividade de TWC para diferentes filtros de tamanho de poro.

+Ver nota ao pé da Tabela 3.

#### Exemplo 5

[000107] Substratos de filtro de fluxo de parede de cordierita 300/12 de 118,36 x 114,30 mm (4,66 x 4,5 polegadas) com uma densidade celular de 46,51 células por centímetro quadrado (300 células por polegada quadrada) e uma espessura de parede de aproximadamente 0,3 mm foram revestidos com um revestimento de catalisador de três vias em uma carga de cobertura de lavagem de 0,146 g/cm<sup>3</sup> (2,4 g/in<sup>3</sup>) e uma carga de metal precioso de 3,0 g/l (85 g/ft<sup>3</sup>) (Pd:Rh 16:1). Duas estruturas de poro foram comparadas: um tamanho médio de poro nominal de 38 microns em 65 % de porosidade e um tamanho médio de poro nominal de 20 microns em 62 % de porosidade. Uma amostra de poro pequeno não foi avaliada porque, a partir dos resultados obtidos do Exemplo 2, a contrapressão foi esperada de ser demasiada grande para o automóvel de passageiros Euro 5 neste teste. Cada filtro foi hidrotermicamente amadurecido em forno a 980 °C durante 4 horas e instalado em uma posição de acoplamento fechado em um automóvel de passageiros Euro 5 com um motor a gasolina com injeção direta 1.4 L. Os filtros foram avaliados por um mínimo de três ciclos de acionamento MVEG-B, que mede a redução das emissões de número de partícula em relação a um catalisador de referência, em que o filtro de acoplamento fechado foi trocado por um TWC revestido em um monólito de substrato de fluxo contínuo em uma cobertura de lavagem e carga de metal precioso idênticas, o diferencial de contrapressão e a eficiência de conversão para as emissões de HC, CO e NO<sub>x</sub> foram determinados entre os sensores montados a montante e a jusante

do filtro (ou catalisador de referência). Apenas a conversão de hidrocarbonetos sem metano (NMHC) é relatada na Tabela 5.

[000108] Os resultados na Tabela 5 demonstram que o filtro de 38 microns tinha níveis significativamente mais baixos de remoção do número de partículas (duvidoso para esta aplicação de veículo) e contrapressão mais baixa do que a versão de filtro de 20 microns. O filtro de 20 microns forneceu bons níveis de redução do número de partículas com um aumento moderado na contrapressão. Ambas as amostras tinham boa atividade de TWC em uma carga de cobertura de lavagem de 0,146 g/cm<sup>3</sup> (2,4 g/in<sup>3</sup>). Ambas as amostras apresentaram maior redução do número de partículas e contrapressão aumentada em comparação com as amostras de 0,098 g/cm<sup>3</sup> (1,6 g/in<sup>3</sup>) descritas no Exemplo 4.

propriedades do filtro de amostra	% de redução PN vs. referência de fluxo contínuo	BP média (Pa(mbar)) em 70 kph de cruzeiro do ciclo de acionamento MVEG-B	BP máxima (Pa(mbar)) durante qualquer ciclo de acionamento MVEG-B	% da +meta de engenharia da NMHC do Euro 6
38 µm, 65%	50	740 (7,4)	4410 (44,1)	44
20 µm, 62%	75	1430 (14,3)	7350 (73,5)	53

Tabela 5. Comparação da redução de número de partículas, contrapressão (BP) e atividade de TWC para diferentes filtros de tamanho de poro.

+ Ver nota ao pé da Tabela 3.

#### Exemplo 6

[000109] Substratos de filtro de fluxo de parede de cordierita com 55,81 células por centímetro quadrado (360 células por polegada quadrada) de 118 x 60 mm tendo 0,127 mm (5 milésimos de uma polegada) de espessura de parede celular (360/5) com um tamanho médio de poro nominal de 13 microns e porosidade de 48 % foram revestidos com um revestimento de catalisador de três vias em cargas de cobertura de lavagem de 0,024 e 0,049 g/cm<sup>3</sup> (0,4 e 0,8 g/in<sup>3</sup>). Cada amostra tinha uma carga de metal precioso de



3,0 g/l (85 g/ft<sup>3</sup>) (Pd:Rh 16:1). As cargas de cobertura de lavagem mais elevadas não foram avaliadas porque a contrapressão resultante foi esperada de ser muito grande para o automóvel de passageiros Euro 4 neste teste. Um filtro novo (isto é, não amadurecido) foi instalado em uma posição de acoplamento fechado em um automóvel de passageiros Euro 4 com um motor a gasolina com injeção direta 1.4 L. Cada filtro foi avaliado por um mínimo de três ciclos de acionamento MVEG-B, que mede a redução das emissões de número de partícula em relação a um catalisador de referência, em que o filtro de acoplamento fechado foi trocado por um TWC revestido em um monólito de substrato de fluxo contínuo em uma cobertura de lavagem e carga de metal precioso idênticas e o diferencial de contrapressão e a eficiência de conversão para as emissões de HC, CO e NO<sub>x</sub> foram determinados entre os sensores montados a montante e a jusante do filtro (ou catalisador de referência). Apenas a conversão de hidrocarbonetos sem metano (NMHC) é relatada na Tabela 6.

[000110] Os resultados na Tabela 6 demonstram que o filtro de 13 microns preparado com uma carga de cobertura de lavagem de 0,049 g/cm<sup>3</sup> (0,8 g/in<sup>3</sup>) forneceu níveis moderados de remoção do número de partículas (duvidoso para esta aplicação de veículo), mas tinha contrapressão extremamente elevada. A redução da carga de cobertura de lavagem para 0,024 g/cm<sup>3</sup> (0,4 g/in<sup>3</sup>) forneceu contrapressão mais aceitável, mas uma menor redução nas emissões do número de partículas. Tais níveis baixos de cobertura de lavagem não seriam esperados de fornecer atividade de catalisador de três vias suficiente para alcançar os padrões de emissão Euro 6.

carga de cobertura de lavagem da amostra	% de redução PN vs. referência de fluxo contínuo	BP média (Pa(mbar)) em 70 kph de cruzeiro do ciclo de acionamento MVEG-B	BP máxima (Pa(mbar)) durante qualquer ciclo de acionamento MVEG-B
0,4	50	1130 (11,3)	7840 (78,4)
0,8	54	4520 (45,2)	21180 (211,8)

Tabela 6. Comparação da redução de número de partículas e contrapressão (BP) em diferentes cargas de cobertura de lavagem.

### Exemplo 7

[000111] Um veículo de passageiros Euro 5 com um motor a gasolina de injeção direta de 2.0 L equipado com um catalisador de três vias completamente formulado revestido em um monólito de substrato de fluxo contínuo na posição de acoplamento fechado foi testado sobre os ciclos de acionamento MVEG-B e FTP (Procedimento de Teste Federal) 75. O número de partículas emitidas pelo ciclo de acionamento MVEG-B foi medido de acordo com a metodologia PMP. A massa de matéria particulada emitida pelo ciclo de acionamento FTP 75 foi medida seguindo os protocolos padrão. Um filtro de fluxo de parede de cordierita 300/12 de 125 x 120 mm com um tamanho de poro nominal médio de 12 microns e porosidade de 55 % revestido com um revestimento de catalisador de três vias em uma carga de cobertura de lavagem de 0,049 g/cm<sup>3</sup> (0,8 g/in<sup>3</sup>) e uma carga de metal precioso de 0,71 g/l (20 g/ft<sup>3</sup>) (Pd: Rh 3:1), foi então ajustado na posição sob o piso, isto é, a jusante do monólito de substrato fluxo contínuo. A massa de particulado e as medições das emissões numéricas foram repetidas.

[000112] Os resultados na Tabela 7 demonstram que o ajuste do filtro revestido adicional reduziu as emissões do número de partículas ao longo do ciclo MVEG-B em ~99 % e reduziu a massa de particulado emitida ao longo do ciclo FTP 75 em ~75 % em relação ao sistema único de TWC de fluxo contínuo. Dependendo de qual padrão de emissão CARB PM é adotado, a figura de 1,68 mg PM/km (2,7 mg PM/milha) pode ser reprovada neste padrão.

sistema de catalisador	emissões PN sobre o ciclo de acionamento MVEG-B	emissões PM sobre o ciclo de acionamento FTP 75(mg/km(mg/milha))
TWC de fluxo contínuo isolado	4,42 x 10 <sup>12</sup>	1,68 (2,7)
TWC de fluxo contínuo + filtro revestido	4,69 x 10 <sup>10</sup>	0,37 (0,6)

Tabela 7. Efeito do ajuste de filtro sobre as emissões de número de particulado e massa.

[000113] Para evitar qualquer dúvida, os conteúdos inteiros de todos os documentos da técnica anterior aqui citados são incorporados neste documento por referência.

## REIVINDICAÇÕES

1. Filtro para a filtração de matéria particulada (PM) proveniente de gás de escapamento emitido de um motor de ignição positiva, caracterizado pelo fato de que o filtro compreende um substrato poroso (10) tendo superfícies de entrada e superfícies de saída, em que as superfícies de entrada são separadas das superfícies de saída por uma estrutura porosa contendo poros de um primeiro tamanho médio de poro (12), em que o substrato poroso (10) é revestido sobre ambas as superfícies de entrada e de saída com um revestimento de lavagem (14) que compreende uma pluralidade de partículas sólidas em que a estrutura porosa do substrato poroso (10) revestido com lavagem contém poros de um segundo tamanho médio de poro (18), em que o segundo tamanho médio de poro (18) é menor do que o primeiro tamanho médio de poro (12), e em que o revestimento de lavagem (14) é um revestimento de lavagem catalítico, e o revestimento de lavagem catalítico é um catalisador de três vias.

2. Filtro de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um primeiro tamanho médio de poro (12) da estrutura porosa do substrato poroso (10) é de 8 a 45  $\mu\text{m}$ .

3. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a carga de revestimento de lavagem é  $> 0,031 \text{ g cm}^{-3}$  ( $0,50 \text{ g in}^{-3}$ ).

4. Filtro de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a carga de revestimento de lavagem é  $> 0,061 \text{ g cm}^{-3}$  ( $1,00 \text{ g in}^{-3}$ ).

5. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, que compreende um revestimento de lavagem superficial, caracterizado pelo fato de que uma camada de revestimento de lavagem cobre os poros superficiais da estrutura porosa e os poros do substrato poroso (10) revestido com lavagem são definidos em parte pelos espaços entre as partículas (poros interpartículas) no revestimento de lavagem.

6. Filtro de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que um tamanho médio de poro interpartículas do revestimento de lavagem poroso é de 5,0 nm a 5,0  $\mu\text{m}$ .

7. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que um tamanho médio de partículas de revestimento de lavagem sólido é maior do que o primeiro tamanho médio de poro (12).

8. Filtro de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o tamanho médio das partículas sólidas de revestimento de lavagem está na faixa de 1 a 40  $\mu\text{m}$ .

9. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que os poros em uma superfície da estrutura porosa compreendem uma abertura de poro e o revestimento de lavagem (14) motiva um estreitamento de todas as aberturas de poros superficiais.

10. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o revestimento de lavagem se assenta dentro da estrutura porosa do substrato poroso (10).

11. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que um tamanho médio de partículas sólidas de revestimento de lavagem (14) é menor do que um tamanho médio de poro do substrato poroso (10).

12. Filtro de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que um tamanho médio de partículas sólidas de revestimento de lavagem (14) está na faixa de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ .

13. Filtro de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que um D90 de partículas sólidas de revestimento de lavagem (14) está na faixa de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ .

14. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o substrato poroso (10) é um filtro de fluxo de

parede cerâmico, um filtro de metal ou uma espuma de cerâmica.

15. Filtro de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o filtro de metal é um filtro de metal sinterizado, um filtro parcial e/ou compreende uma malha de arame.

16. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o revestimento de lavagem catalítico compreende pelo menos uma peneira molecular.

17. Filtro de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma peneira molecular é uma peneira molecular de poro pequeno, médio ou grande.

18. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma peneira molecular é selecionada do grupo consistindo de AEI, ZSM-5, ZSM-20, ERI, LEV, mordenita, BEA, Y, CHA, MCM-22 e EU-I.

19. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 18, caracterizado pelo fato de que a peneira molecular é não metalizada ou metalizada com pelo menos um metal selecionado do grupo consistindo de grupos IB, IIB, IIIA, IIIB, VB, VIB, VIB e VIII da tabela periódica.

20. Filtro de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado do grupo que consiste de Cr, Co, Cu, Fe, Hf, La, Ce, In, V, Mn, Ni, Zn, Ga e os metais preciosos Ag, Au, Pt, Pd e Rh.

21. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado do grupo consistindo de Cu, Pt, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Ce e Ga.

22. Filtro de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 21, caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado do grupo consistindo de Ce, Fe e Cu.

23. Sistema de escapamento para um motor de ignição positiva, caracterizado pelo fato de que o sistema compreende um filtro de

acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22.

24. Sistema de escapamento de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que compreende meios para injetar um fluido redutor no gás de escapamento a montante do filtro.

25. Sistema de escapamento de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o fluido redutor é um composto nitrogenado.

26. Método de captura de matéria particulada (PM) proveniente de gás de escapamento emitido de um motor de ignição positiva mediante a filtração de profundidade executada por um filtro como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende contatar o gás de escapamento contendo a PM com um filtro que compreende um substrato poroso (10) tendo superfícies de entrada e saída, em que as superfícies de entrada são separadas das superfícies de saída por uma estrutura porosa contendo poros de um primeiro tamanho médio de poro (12), em que o substrato poroso (10) é revestido sobre ambas as superfícies de entrada e de saída com um revestimento de lavagem (14) compreendendo uma pluralidade de partículas sólidas em que a estrutura porosa do substrato poroso (10) revestido com lavagem contém poros de um segundo tamanho médio de poro (18), em que o segundo tamanho médio de poro (18) é menor do que o primeiro tamanho médio de poro (12), e em que o revestimento de lavagem (14) é um revestimento de lavagem catalítico, e o revestimento de lavagem catalítico é um catalisador de três vias.

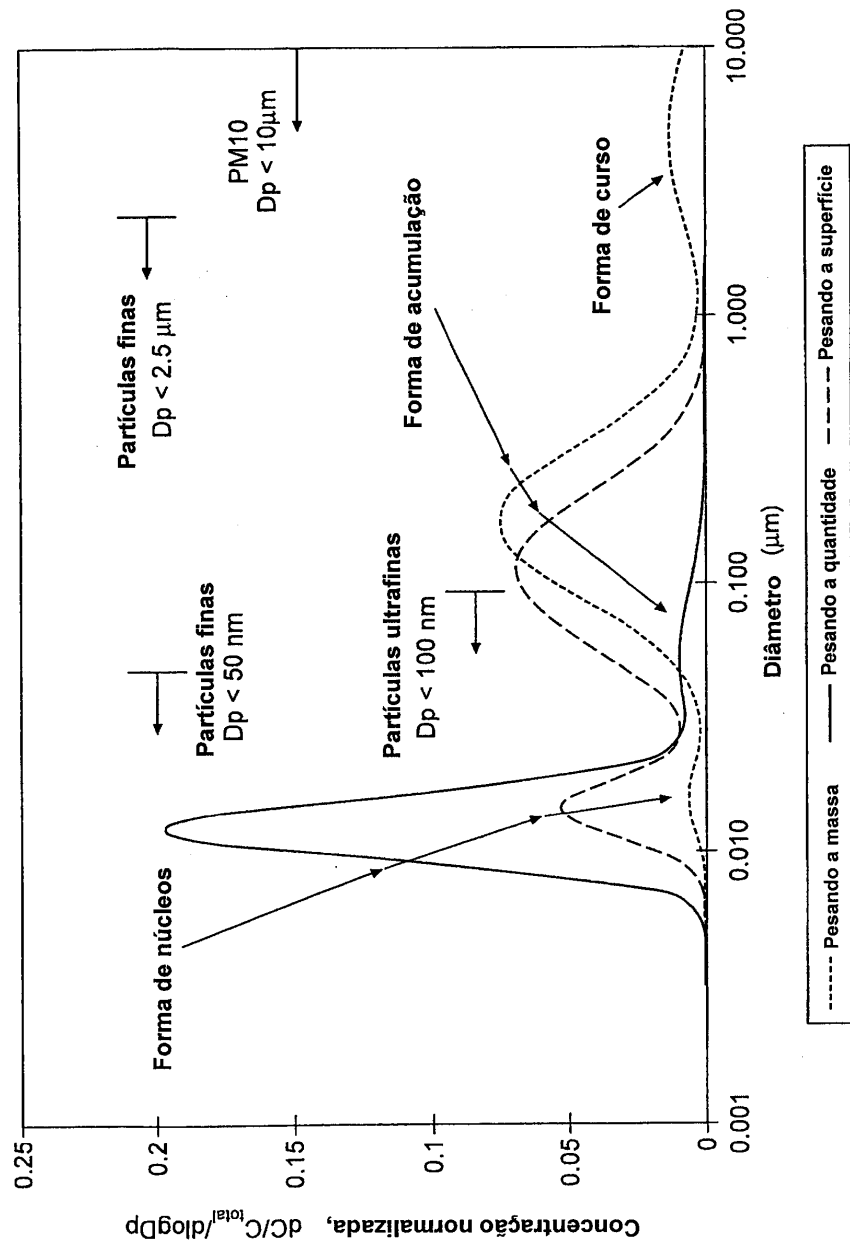


FIG.1



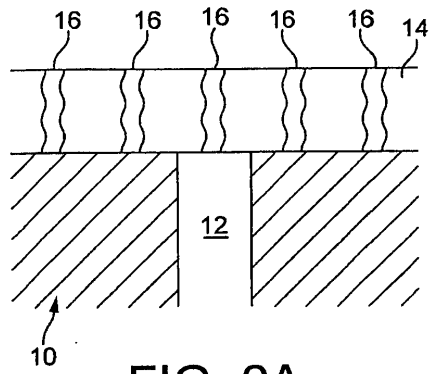


FIG. 2A

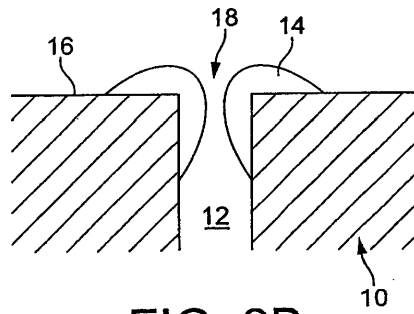


FIG. 2B

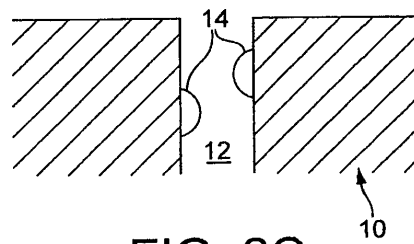


FIG. 2C

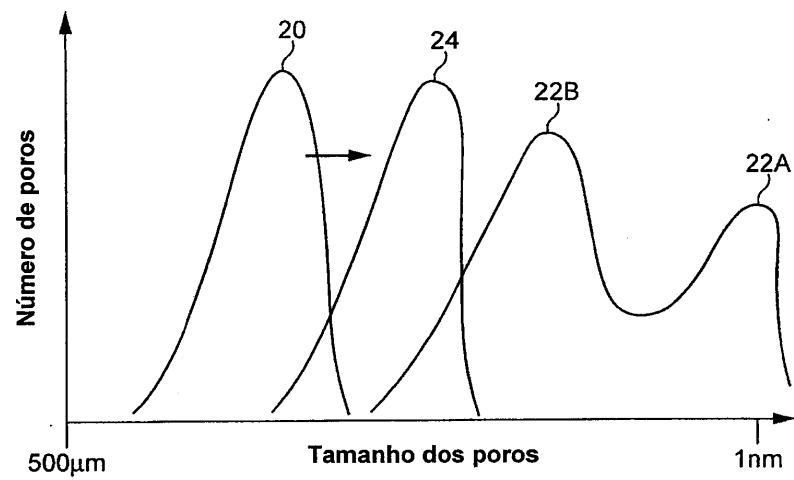


FIG. 3

Tabela 1 – matriz que mostra a adequação do filtro de fluxo de parede revestido definida por meio do tamanho de poro do substrato de filtro e carga da cobertura de lavagem do catalisador de três vias

Tamanho médio de poro do substrato (µm)	Carga de cobertura de lavagem do catalisador de três vias (g in <sup>-3</sup> )			
	0.4	0.8	1.6	2.4
38	Filtração e atividade insuficiente	Filtração e atividade insuficiente	Filtração limite e boa atividade	Boa atividade e filtração
20	Filtração e atividade insuficiente	Filtração limite e atividade insuficiente	Boa atividade e filtração	Boa atividade e filtração
13	Atividade insuficiente, mas boa filtração	Contrapressão limite e atividade insuficiente	Contrapressão aumentada, mas boa atividade	Contrapressão aumentada, mas boa atividade

FIG. 4