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

(11) BR 112012002442-6 B1

(22) Data do Depósito: 05/08/2010

(45) Data de Concessão: 28/05/2019

(54) Título: SISTEMA DE TRATAMENTO PARA UMA CORRENTE DE GÁS DE EXAUSTÃO DE MOTOR A GASOLINA,E, MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE GÁS DE EXAUSTÃO DE MOTOR A GASOLINA.

(51) Int.Cl.: B01D 53/94; F01N 3/035; B01J 23/56; B01J 29/06.

(30) Prioridade Unionista: 05/08/2009 EP 09167270.9; 05/08/2009 US 61/231461.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): TORSTEN NEUBAUER; MARCUS HILGENDORFF; STEPHAN SIEMUND; ALFRED HELMUT PUNKE; GERD GRUBERT.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010061390 de 05/08/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/015615 de 10/02/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 02/02/2012

(57) Resumo: SISTEMA DE TRATAMENTO PARA UMA CORRENTE DE GÁS DE EXAUSTÃO DE MOTOR A GASOLINA, E, MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE GÁS DE EXAUSTÃO DE MOTOR A GASOLINA A presente invenção refere-se a um sistema de tratamento para uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina compreendendo um filtro de particulados, dito filtro de particulados compreendendo: um substrato de filtro de particulados, uma camada de entrada posicionada sobre a superfície de entrada de gás de exaustão do substrato de filtro, e uma camada de saída posicionada sobre a superfície de saída de gás de exaustão do substrato de filtro, sendo que a camada de entrada compreende Rh e/ou Pd, e a camada de saída compreende Rh e/ou uma zeólita.

"SISTEMA DE TRATAMENTO PARA UMA CORRENTE DE GÁS DE EXAUSTÃO DE MOTOR A GASOLINA, E, MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE GÁS DE EXAUSTÃO DE MOTOR A GASOLINA"

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a um sistema de tratamento para uma corrente de exaustão de motor a gasolina e a um método para o tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina, em particular a um sistema de tratamento e a um método para o tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina dos motores de injeção direta de gasolina.

FUNDAMENTOS

Embora motores a gasolina eram inicialmente operados em maneiras tais que particulados não eram formados, foram mais tarde introduzidas tecnologias de injeção direta de gasolina (*gasoline direct injection*, GDI) que envolvem condições de combustão estratificada resultando em condições de queima insuficiente e eficiência de combustível aperfeiçoada. Tais condições, contudo, podem levar à geração de particulados. Emissões de particulados para motores de injeção direta estão sendo sujeitas à regulações incluindo as normas iminentes Euro 5 (Setembro 2009) e 6 (Setembro de 2014). Sistemas de pós-tratamento existentes para motores a gasolina não são adequados para alcançar a norma de matéria particulada proposta. Em contraste aos particulados gerados por motores de queima insatisfatória de diesel, os particulados gerados por motores de injeção direta de gasolina tende a ser mais finos e de quantidades menores. Isto é devido às condições de combustão diferente de um motor diesel em comparação com um motor a gasolina. Por exemplo, o motor a gasolina opera em uma temperatura mais alta do que a dos motores diesel. Assim o gás de exaustão de motores diesel exibe temperaturas geralmente variando de 250 a 500°C, enquanto que o gás de exaustão de motores a gasolina habitualmente têm uma temperatura variando de 800 a 900°C. Também, componentes

hidrocarbônicos são diferentes nas emissões de motores a gasolina em comparação com motores diesel.

Assim, devido às diferentes composição e temperatura de correntes de gás de exaustão resultantes de motores a gasolina em comparação com motores diesel, em particular com respeito às proporções bem mais baixas de poluentes de gás de exaustão: de fuligem para hidrocarboneto, de monóxido de carbono para óxido nitroso, respectivamente, é necessário um conceito diferente de tratamento considerando tanto o tipo quanto a composição do aparelho envolvido em tratamento de gás de exaustão tais como filtros de particulados, TWC, e aprisionadores de NO_x, bem como o posicionamento destes componentes em um sistema adaptado para o tratamento de tais correntes de gás de exaustão. Mais especificamente, embora as correntes de gás de exaustão de motor diesel tipicamente contenham cerca de 0,14% em peso de poluentes totais hidrocarboneto, CO e NO_x (i.e. cerca de 1,2 g/km de hidrocarbonetos, cerca de 0,3 g/km de CO, e cerca de 0,23 g/km de NO_x) para cerca de 0,02 – 0,07 g/km de fuligem, gás de exaustão de motor a gasolina tipicamente contém cerca de 1,1% em peso de poluentes totais hidrocarboneto, CO e NO (i.e. cerca de 5,2 g/km de hidrocarbonetos, cerca de 1,5 g/km de CO, e cerca de 3,4 g/km de NO_x) para cerca de 0,0001 – 0.001 g/km de fuligem. Embora o gás de exaustão de motores de injeção direta de gasolina tipicamente contenha um pouco menos de poluentes hidrocarboneto, CO e NO e levemente mais fuligem (i.e. cerca de 0,001 – 0,002 g/km), estas proporções ainda estão bastante longe de se parecerem com as composições de gás de exaustão de diesel. Outras diferenças relacionadas com tamanho de partícula e distribuição de tamanhos de partícula das partículas de fuligem nas correntes de gás de exaustão de motor diesel e de gás de exaustão de motor a gasolina, bem como as diferentes temperaturas da corrente de gás de exaustão resultante da combustão de diesel e de gasolina nos respectivos tipos de motor leva a

cenários completamente diferentes, de tal modo que as tecnologias de tratamento de gás de exaustão de motor diesel podem não ser prontamente aplicadas no campo técnico de tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina.

Além da regulações para o tratamento de partículas de gás de exaustão, normas de emissão para contaminantes hidrocarbonetos não-comburidos, monóxido de carbono não-comburidos e óxido de nitrogênio também continuam a se tornar mais exigentes. Com o propósito de atender a tais normas, conversores catalíticos contendo um catalisador de conversão de três vias (*three-way conversion*, TWC) estão localizados na linha de gás de exaustão de motores de combustão interna. Em particular, dito catalisador promove a oxidação pelo oxigênio na corrente de gás de exaustão de hidrocarbonetos não-comburidos e monóxido de carbono não-comburidos bem como a redução de óxidos de nitrogênio em nitrogênio.

Com respeito ao tratamento de particulados e de gases de exaustão de motor diesel, a arte anterior geralmente proporciona um catalisador de oxidação a montante de um filtro de particulados. Um catalisador de limpeza a jusante de uma combinação de catalisador de oxidação e filtro de particulados é fornecida no Pedido de Patente U.S. de Nº 2007/0137187. Catalisadores de limpeza adequados a jusante do filtro incluem um outro catalisador de oxidação ou um catalisador TWC localizado sobre um suporte de substrato tal como um monólito de fluxo.

Filtros de particulados usados em sistemas diesel têm sido revestidos com, por exemplo, catalisadores de queima de fuligem que facilitam a regeneração passiva de fuligem. Em adição, Patente U.S. de Nº 7.229.597 fornece um filtro de redução catalítica seletiva (*selective catalytic reduction*, SCR) catalisado a jusante de um catalisador de oxidação para tratamento simultâneo de óxidos de nitrogênio (NO_x), matéria particulada, e hidrocarbonetos. Ademais, Pedido de Patente U.S. de Nº 2004/0219077

revela um filtro catalisado em comunicação com uma exaustão de motor diesel. Posicionamento de catalisadores sobre filtros de fuligem, contudo, leva à perda gradual da efetividade devido aos componentes prejudiciais da corrente de exaustão de motor diesel. Uma carga suficiente de catalisador é necessária para se alcançarem os objetivos de tratamento, mas isto deve ser equilibrado com contrapressão aceitável no sistema.

Em adição a estes, EP 2 042 226 A revela um filtro de particulados para motores com um regime parcialmente estequiométrico relacionado à proporção de ar: combustível da mistura de combustão. Em particular, dito documento ensina um projeto de catalisador em camadas, no qual uma camada contendo Rh cobre diretamente uma camada contendo Pd, e apenas a camada contendo Rh adicionalmente compreende um componente de armazenagem de oxigênio (*oxygen-storage component*, OSC).

Portanto um objetivo da presente invenção é obter um sistema de tratamento para uma corrente de exaustão de motor a gasolina bem como fornecer um método de tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina de motores de injeção direta de gasolina.

SUMÁRIO

São fornecidos sistemas e componentes de exaustão adequados para uso conjuntamente com motores a gasolina, em particular aqueles com tecnologia de injeção direta, para capturar particulados em adição à redução de emissão gasosa tal como hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, e monóxidos de carbono. Sistemas de pós-tratamento atuais para tais motores não têm filtros de particulados.

Em particular, O objetivo da presente invenção é alcançado por um sistema de tratamento para uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina compreendendo um filtro de particulados, dito filtro de particulados compreendendo: um substrato de filtro de particulados, uma camada de entrada posicionada sobre a superfície de entrada de gás de

exaustão do substrato de filtro, e uma camada de saída posicionada sobre a superfície de saída de gás de exaustão do substrato de filtro,sendo que a camada de entrada compreende Rh e/ou Pd, e a camada de saída compreende Rh e/ou uma zeólita.

Outros aspectos incluem componentes de tratamento de emissão localizados a montante e/ou a jusante de um filtro de particulados para tratamento de correntes de gás de exaustão de motor a gasolina compreendendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e óxidos de nitrogênio, o sistema de tratamento de emissão adicionalmente compreendendo um catalisador de conversão de três vias e/ou um aprisionador de NO_x.

Ainda outros aspectos incluem métodos de tratar um gás compreendendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, e particulados, o método compreendendo: localizar um sistema de tratamento de emissões a montante de um motor a gasolina, preferivelmente um motor a gasolina de injeção direta; fornecer um catalisador de conversão de três vias (TWC) e um aprisionador de particulados no sistema de tratamento de emissões; e contatar gás de exaustão do motor com o catalisador TWC e o aprisionador de particulados.

Consequentemente, a presente invenção também fornece um método para o tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina compreendendo:(i)proporcionar um sistema de tratamento de acordo com a presente invenção, e(ii) conduzir uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina através do sistema de tratamento.

Outras modalidades da presente invenção são apresentadas nas reivindicações.

DESCRIÇÃO BREVE DOS DESENHOS

Figs. 1 e 2 respectivamente exibem um detalhe de seção transversal esquemático de um filtro de particulados de fluxo de parede da

presente invenção, no qual "entrada" designa um canal do filtro de fluxo de parede através do qual a corrente de gás de exaustão entra no filtro de particulados, "saída" designa um canal do filtro de fluxo de parede através do qual a corrente de gás de exaustão sai do filtro de particulados, "CSF-Substrato" designa o substrato de filtro de partículas, "A" designa a camada de entrada, e "B" designa a camada de saída.

DESCRIÇÃO DETALHADA

De acordo com a presente invenção, é fornecido um sistema de tratamento compreendendo um filtro de particulados que está especialmente adaptado para o tratamento de correntes de gás de exaustão de motor a gasolina, em particular aquelas originárias dos motores a gasolina de injeção direta. Mais especificamente, o filtro de particulados compreende um substrato de filtro de particulados, uma camada de entrada sobre a uma superfície do substrato de filtro que, quando aplicada para o tratamento de um gás de exaustão é a primeira a ser contatada pela corrente de gás entrante, e uma camada de saída posicionada sobre a uma superfície do substrato de filtro que é a última a ser contatada pelo gás de exaustão, após a corrente gasosa ter atravessado o substrato de filtro.

Em princípio, qualquer substrato de filtro pode ser usado na presente invenção, desde que ele permita a filtração eficaz da matéria particulada contida nas correntes de gás de exaustão de motor a gasolina. Preferivelmente, um aprisionador de particulados é usado como o substrato de filtro, sendo que, de acordo com a presente invenção, referência a um aprisionador de particulados significa um filtro dimensionado e configurado de tal modo para aprisionar particulados gerados pelas reações de combustão no motor a gasolina, preferivelmente nos motores a gasolina com tecnologias de injeção direta. Aprisionamento dos particulados pode ocorrer, por exemplo, pelo uso de um substrato de fluxo tendo um caminho interno tortuoso de tal modo que uma mudança em direção de fluxo dos particulados

faz com que eles caiam fora da corrente de exaustão, pelo uso de um substrato, tal como um suporte de metal corrugado, ou por outros métodos conhecidos por aquelas pessoas experientes na arte.

De acordo com uma modalidade preferida, o substrato é um monólito de fluxo, preferivelmente um filtro de fluxo de parede, e mais preferivelmente um filtro de fluxo de parede tendo uma estrutura de favo de me. Substratos de fluxo de parede úteis incluem aqueles tendo uma pluralidade de passagens de fluxo gasoso, finas, substancialmente paralelas se estendendo ao longo do eixo longitudinal do substrato. Preferivelmente, cada passagem está bloqueada em uma extremidade do corpo do substrato, com passagens alternadas bloqueadas em faces de extremidade opostas. Patente U.S. de Nº 4.329.162 é aqui incorporada como referência com respeito à revelação de substratos de fluxo de parede adequados que podem ser usados de acordo com a presente invenção.

O substrato de filtro de particulados pode ser concebido de qualquer material ou combinação de materiais permitindo a filtração de matéria particulada contida em gás de exaustão de motor a gasolina sem impedir a função de um motor a gasolina em comunicação fluida com o filtro de particulados. Para este propósito, materiais porosos são preferivelmente usados com o material de substrato, em particular materiais semelhantes a cerâmica tais como cordierita, α-alumina, carbeto de silício, titanato de alumínio, nitreto de silício, zircônia, mulita, espodumênio, alumina-sílica-magnésia e silicato de zircônio, bem como metais refratários porosos e seus óxidos. De acordo com a presente invenção, "metal refratário" refere-se a um ou mais metais selecionados do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, e Re. O substrato de filtro de particulados também pode ser formado de materiais compósitos de fibra e cerâmica. De acordo com a presente invenção, o substrato de filtro de particulados é preferivelmente formado de cordierita, carbeto de silício, e/ou titanato de alumínio. Em geral,

são preferidos materiais que são capazes de suportarem as temperaturas altas nas quais um filtro de particulados é exposto quando usado no tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina.

Dentre as estruturas de filtro de fluxo de parede preferidas que podem ser utilizadas nos filtros de particulados de acordo com a presente invenção, são particularmente preferidas aquelas estruturas que exibem paredes finas de tal modo que a contrapressão e/ou a queda de pressão através do filtro possa ser mantida em um mínimo. Embora a espessura preferida da estrutura do filtro de fluxo de parede seja elevadamente dependente do tipo de material usado e de sua porosidade, a espessura da parede de acordo com a presente invenção preferivelmente varia de 10 μm a 1 mm, mais preferivelmente de 50 μm a 600 μm, mais preferivelmente de 100 μm a 400 μm, e ainda mais preferivelmente de 250 μm a 350 μm.

Em relação à porosidade e ao tamanho médio de poro do material do substrato usado no filtro de particulados, qualquer porosidade e tamanho médio de poro pode ser utilizado, desde que as partículas contidas no gás de exaustão de motor a gasolina possam ser efetivamente filtradas da corrente gasosa simultaneamente não causando uma contrapressão e/ou queda de pressão que possa impedir o funcionamento normal de um motor a gasolina que está preferivelmente em comunicação fluida com o filtro de partículas. Isto, contudo, é elevadamente dependente da própria estrutura do filtro tal como a espessura da parede em substratos de filtro de fluxo de parede preferidos. Contudo, de acordo com a presente invenção, materiais de substrato de filtro de particulados tendo uma porosidade variando de 20% a 80% são preferidos, sendo que as porosidades variando de 25% a 75% são particularmente preferidas. Ainda mais preferivelmente, os materiais do substrato de filtro de acordo com a presente invenção exibem porosidades variando de 35% a 65%, ainda mais preferivelmente de 40% a 60%, e ainda mais preferivelmente de 45% a 55%.

Dentro do significado da presente invenção, a porosidade de um determinado material é definida como a proporção do volume do espaço vazio para o volume total ou em massa do próprio material. Preferivelmente, a porosidade dentro do significado da presente invenção refere-se à porosidade aberta ou efetiva do determinado material como a fração do volume total na qual o fluxo de fluido está efetivamente ocorrendo, e portanto exclui poros de extremidade morta ou cavidades não conectadas.

Em relação ao tamanho médio de poro dos materiais porosos contidos no substrato de filtro de particulados de acordo com a presente invenção, ditos materiais podem exibir qualquer tamanho médio de poro e distribuição de tamanhos de poro concebíveis, desde que as partículas contidas no gás de exaustão de motor a gasolina possam ser efetivamente filtradas da corrente gasosa simultaneamente não causando uma contrapressão e/ou queda de pressão que possa impedir o funcionamento normal de um motor a gasolina que está preferivelmente em comunicação fluida com o filtro de partículas. Preferivelmente, materiais exibindo um tamanho de poro médio de 2 μm ou maior são utilizados, sendo que mais preferivelmente, o tamanho médio de poro varia de 5 a 30 μm, ainda mais preferivelmente de 10 a 20 μm.

Em relação aos substratos do filtro de fluxo de parede de estrutura de favo de mel, ditas estruturas de filtro podem geralmente exibir qualquer densidade de células, sendo que "densidade de células" ou "densidade celular" de acordo com a presente invenção refere-se ao número de células fechadas encontradas em uma superfície de seção transversal do filtro perpendicular ao eixo do filtro. As células podem ter qualquer geometria de seção transversal concebível, sendo que geometrias retangular, quadrada, circular, oval, triangular, hexagonal, e combinações de duas ou mais de ditas geometrias são preferidas. Preferivelmente, substratos do filtro de fluxo de parede exibindo uma densidade de células de 10 a 200 células por cm^2 são, more preferivelmente 20 a 100 células por cm^2, mais preferivelmente de 30 a

70 células por cm^2, e ainda mais preferivelmente de 40 a 55 células por cm^2.

Quando substratos com estas porosidades e estes tamanhos médios de poro são revestidos com as técnicas descritas abaixo, níveis adequados de composições catalíticas podem ser carregados sobre os substratos para se alcançarem excelentes eficiências de conversão de hidrocarboneto, CO, e/ou NO_x. Em particular, estes substratos são capazes de reterem características de fluxo de exaustão adequadas, i.e., contrapressões aceitáveis, não obstante a carga de catalisador.

Em particular, de acordo com a presente invenção, o filtro de particulados contido no sistema de tratamento contém uma camada de entrada posicionada sobre a superfície de entrada de gás de exaustão do substrato de filtro. Como descrito anteriormente, a "camada de entrada" de acordo com a presente invenção designa uma camada que está posicionada sobre a uma superfície do substrato de filtro que, quando aplicada para o tratamento de um gás de exaustão, é a primeira a ser contatada pela corrente de gás entrante. Por exemplo, como exibido em Figuras 1 e 2 que mostram um detalhe de seção transversal d e um filtro de particulados de fluxo de parede preferido de acordo com a presente invenção, a camada de entrada A está posicionada sobre as paredes dos canais através da qual o gás de exaustão de motor a gasolina entra em dito filtro durante o processo de tratamento.

Em adição à dita camada de entrada, o filtro de particulados fornecido ao sistema de tratamento de acordo com a presente invenção adicionalmente compreende uma camada externa, sendo que o termo "camada externa" designa uma camada que está posicionada sobre a superfície do substrato de filtro que é a última a ser contatada pelo gás de exaustão, após a corrente gasosa ter atravessado o substrato de filtro durante o seu tratamento. Assim, como exibido em Figuras 1 e 2 que mostram um detalhe de seção transversal de um filtro de particulados de fluxo de parede de acordo com a presente invenção, a camada de saída B está posicionada sobre as paredes dos

canais através da qual o gás de exaustão de motor a gasolina sai de dito filtro durante o processo de tratamento.

De acordo com a presente invenção, qualquer tipo de camada concebível pode ser utilizado no filtro de particulados, sendo que preferivelmente são usadas camadas de *washcoat* (camadas de recobrimento de elevada área superficial suportadora de catalisador).

Em princípio, as camadas de entrada e de saída podem ser posicionadas sobre o filtro de particulados em qualquer maneira concebível. Em particular, as camadas podem ser aplicadas de tal modo que quer a superfície de entrada e/ou de saída inteira do filtro de particulados seja coberta pela camada em questão, quer apenas uma sua porção. Dentro do significado da presente invenção, "superfície de entrada" é para ser entendida como a uma superfície do substrato de filtro que é a primeira a ser contatada por uma corrente gasosa entrante, e "superfície de saída" é para ser entendida como a superfície do substrato de filtro que é a última a ser contatada pelo gás de exaustão, após a corrente gasosa ter atravessado o substrato de filtro durante o seu tratamento. A este respeito, é concebível de acordo com a presente invenção, que apenas uma porção da superfície de entrada esteja coberta pela camada de entrada quando a superfície de saída estiver completamente coberta pela camada de saída, e que, vice versa, apenas uma porção da superfície de saída do substrato de filtro esteja coberta pela camada de saída quando a superfície de entrada estiver completamente coberta pela camada de entrada. Preferivelmente, contudo, as superfícies de entrada e de saída estão quer completamente cobertas quer apenas parcialmente cobertas pelas respectivas camadas como exibido por meio de exemplo nas Figuras 1 e 2, respectivamente, com respeito a um substrato de filtro de fluxo de parede preferido.

No caso de uma superfície de entrada ou de saída do filtro ser a única parcialmente coberta, a porção da superfície que está coberta

preferivelmente varia de 10 a 90%, mais preferivelmente de 20 a 80%, mais preferivelmente de 30 a 70%, mais preferivelmente de 40 a 60%, e ainda mais preferivelmente de 45 a 55%. De acordo com as modalidades da presente invenção nas quais apenas uma porção da superfície de entrada e/ou de saída do filtro de particulados está coberta, é preferido que a porção coberta esteja localizada sobre aquela porção das superfícies de entrada e de saída que é a primeira a contatar a corrente gasosa entrante ou a última a contatar a corrente gasosa tendo atravessado o substrato de filtro, respectivamente. De acordo com uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, a soma da porção de superfície de entrada coberta pela camada de entrada e a porção da superfície de saída coberta pela camada de saída totaliza uma percentagem variando de 50 a 150%, preferivelmente de 60 a 140%, mais preferivelmente de 70 a 130%, mais preferivelmente de 80 a 120%, mais preferivelmente de 90 a 110%, mais preferivelmente de 95 a 105%, mais preferivelmente de 98 a 102%, mais preferivelmente de 99 a 101%, e ainda mais preferivelmente de 90,5 a 100,5%. Por meio de exemplo, Figura 2 exibe dita modalidade particularmente preferida para um substrato de filtro de fluxo de parede preferido na qual 50% das superfícies de camadas de entrada e de saída estão respectivamente cobertas pelas camadas de entrada e de saída, e a porção das superfícies de entrada e de saída respectivamente coberta representa os primeiros 50% da superfície de entrada a ser contatados pela corrente gasosa entrante, e os últimos 50% da superfície de saída a serem contatados pela corrente gasosa saindo do substrato de filtro, respectivamente.

Assim, com referência às modalidades da presente invenção nas quais um filtro de fluxo de parede é usado como o substrato de filtro, são particularmente preferidas aquelas que compreendem uma extremidade de entrada, uma extremidade de saída, um comprimento axial de substrato se estendendo entre a extremidade de entrada e a extremidade de saída, e uma pluralidade de passagens definidas pelas paredes internas do substrato de

fluxo de parede, sendo que a pluralidade de passagens compreende passagens internas tendo uma extremidade de entrada aberta e uma extremidade de saída fechada, e passagens de saída tendo uma extremidade de entrada fechada e uma extremidade de saída aberta, sendo que as paredes internas das passagens de entrada compreendem um primeiro revestimento de entrada que se estende da extremidade de entrada para uma primeira extremidade de revestimento de entrada, definindo deste modo um primeiro comprimento de revestimento de entrada, sendo que o primeiro comprimento de revestimento de entrada é x% do comprimento axial do substrato, sendo que as paredes internas das passagens de saída compreendem um primeiro revestimento de saída que se estende da extremidade de saída para uma extremidade de revestimento de saída, definindo deste modo um primeiro comprimento de revestimento de saída, sendo que o primeiro comprimento de revestimento de saída é (100-x)% do comprimento axial do substrato, sendo que $0 < x < 100$.

Em modalidades particularmente preferidas, x varia de 25 a 75%, preferivelmente de 35 a 65%, e mais preferivelmente de 45 a 55%.

Ademais, tem sido verificado surpreendentemente que o uso de composições específicas de camadas de entrada e de saída de acordo com a presente invenção lava a filtros de particulados que podem ser efetivamente usados no tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina, em particular no tratamento de gás de exaustão de motores a gasolina de injeção direta. A este respeito, tem sido verificado surpreendentemente que combinações específicas de composições para camadas de entrada e de saída são particularmente bem adequadas para o tratamento de correntes de gás de exaustão de motor a gasolina.

Mais especificamente, combinações de composições de camadas de entrada e de saída de acordo com a presente invenção referem-se às camadas de entrada compreendendo Rh, Pd, ou ambos Rh e Pd em combinação com as composições de camada de saída compreendendo Rh,

uma zeólita, ou ambos Rh e uma zeólita.

Assim, a presente invenção refere-se a um sistema de tratamento para uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina compreendendo um filtro de particulados, dito filtro de particulados compreendendo:

um substrato de filtro de particulados, uma camada de entrada posicionada sobre a superfície de entrada de gás de exaustão do substrato de filtro, e uma camada de saída posicionada sobre a superfície de saída de gás de exaustão do substrato de filtro,sendo que a camada de entrada compreende Rh e/ou Pd, e a camada de saída compreende Rh e/ou uma zeólita.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a camada de entrada do filtro de particulados compreende Pd, e a camada de saída compreende Rh.

São adicionalmente preferidas modalidades de acordo com a presente invenção, nas quais a camada de entrada compreende Rh e Pd, e a camada de saída adicionalmente compreende Pd. São ainda mais preferidas as modalidades nas quais as camadas de entrada e de saída compreendem ambos Rh e Pd.

Modalidades adicionalmente preferidas da presente invenção, são aquelas nas quais o filtro de particulados contém uma camada de entrada que compreende quer Rh quer Pd, e a camada de saída compreende uma zeólita.

Ademais, de acordo com uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, ambas as camadas de entrada e de saída do filtro de particulados compreendem Rh.

De acordo com a presente invenção, as camadas de entrada e/ou de saída preferivelmente adicionalmente compreendem Pt. São particularmente preferidas as modalidades, nas quais as camadas de entrada e/ou de saída adicionalmente compreendem Pt em adição a uma zeólita.

Zeólitas são vantajosamente usadas na presente invenção com o propósito de adsorver hidrocarbonetos durante o período de aquecimento do tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina, quando o sistema de tratamento ainda não tem alcançado a temperatura necessária para operação total. Em princípio, uma ou mais zeólitas podem estar contidas na camada de entrada e/ou na camada de saída do filtro de particulados, sendo que uma ou mais zeólitas estão preferivelmente contidas na camada de saída. De acordo com as modalidades particularmente preferidas da presente invenção, a camada compreendendo as uma ou mais zeólitas adicionalmente compreende Pt para oxidação do hidrocarboneto adsorvido em temperaturas mais altas.

Geralmente, qualquer zeólita concebível pode ser usada na presente invenção, sendo que preferivelmente é usada uma zeólita que é selecionada do grupo consistindo de faujasita, chabazita, clinoptilolita, mordenita, silicalita, zeólita X, zeólita Y, zeólita Y ultraestável, zeólita ZSM-5, zeólita ZSM-12, zeólita SSZ-3, zeólita SAPO 5, ofretita, zeólita betuma, e suas misturas. Em modalidades particularmente preferidas, a zeólita é selecionada do grupo consistindo de zeólitas ZSM, zeólita betuma, zeólita Y, e suas misturas.

As zeólitas usadas na presente invenção podem ter qualquer proporção concebível de Si:Al, desde que o tratamento efetivo de gás de exaustão de motor a gasolina possa ser realizado, em particular nas temperatura altas envolvidas no tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina. Preferivelmente, as zeólitas têm uma proporção de Si:Al variando de 25 a 1.000, mais preferivelmente de 50 a 500, e ainda mais preferivelmente de 100 a 250. Alternativamente, proporções de Si:Al variando de 25 a 300 são preferidas, ainda mais preferivelmente de 35 a 180.

Em geral, as camadas de entrada e de saída podem compreender um material de suporte, preferivelmente um óxido de metal como um suporte para outros componentes contidos no mesmo, em particular

para os metais de transição Rh e/ou Pd. Contudo, em modalidades nas quais a camada de saída compreende uma zeólita, dita camada preferivelmente adicionalmente não compreende um material de suporte, em particular, quando dita camada não compreende um metal do grupo da platina. Dentro do significado da presente invenção, "metal do grupo da platina" refere-se a um metal ou às combinações de dois ou mais metais selecionados do grupo consistindo de rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio, e platina.

Referência a um "suporte" em uma camada de catalisador refere-se a um material que recebe componentes tais como metais preciosos, em particular metais do grupo da platina, estabilizadores, promotores (preferivelmente metais de transição), aglutinantes, e semelhantes por meio de associação, dispersão, impregnação, ou outros métodos adequados. Referência a "impregnado" significa que os respectivos componentes são posicionados sobre o material de suporte, em particular inseridos para dentro dos poros de um material de suporte. Em modalidades detalhadas, impregnação é realizada por umedecimento incipiente, no qual um volume de uma solução contendo um ou mais dos componentes é aproximadamente igual ao volume de poros do corpo do suporte. Impregnação por umedecimento incipiente geralmente leva a uma distribuição substancialmente uniforme da solução através do sistema de poros do suporte. Referência ao "contato íntimo" inclui ter uma quantidade efetiva de componentes em tal contato sobre o mesmo suporte, em contato direto e/ou em proximidade substancial.

Como um material de suporte, qualquer material concebível pode ser usado desde que dito material possa efetivamente suportar pelo menos a função de pelo menos um metal de transição que pode estar contido quer na camada de entrada quer na camada de saída do filtro de particulados de acordo com a presente invenção. De acordo com a presente invenção, óxidos de metal são preferivelmente usados como o material de suporte, mais preferivelmente aqueles óxidos de metal que são selecionados do grupo

consistindo de alumina, zircônia, zircônia-alumina, bária-alumina, lantana-alumina, lantana-zircônia-alumina, e suas misturas. Dentre ditos materiais de suporte preferidos, lantana-alumina e/ou zircônia-alumina são particularmente preferidos.

Dentre os tipos de alumina que podem ser usados como material de suporte de acordo com a presente invenção, quer sozinha quer em combinação com outros óxidos de metal, gama-alumina é preferida. De acordo com modalidades particularmente preferidas da presente invenção, é usada gama-alumina que tem sido dopada com um metal refratário e/ou um metal e terra rara, mais preferivelmente com lantânio e/ou zircônio.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, lantana-alumina é preferivelmente usada como material de suporte para Pd, e zircônia-alumina é preferivelmente usada como material de suporte para Rh. Mais preferivelmente, quando Pd é suportado sobre lantana-alumina, dito material de suporte contém de 2 a 10% em peso de La, ainda mais preferivelmente 3 a 6% em peso de La, e ainda mais preferivelmente de 3,5 a 4,5% em peso de La. Ademais, quando Rh é suportado sobre zircônia-alumina, dito material de suporte preferivelmente contém de 5 a 35% em peso de Zr, mais preferivelmente de 10 a 30% em peso de Zr, e ainda mais preferivelmente de 15 a 25% em peso de Zr.

Em modalidades preferidas da presente invenção, a camada de entrada e/ou a camada de saída do filtro de particulados compreende um componente de armazenagem de oxigênio (OSC). Dentro do significado da, "componente de armazenagem de oxigênio" (OSC) refere-se a uma entidade que tem estados de valência múltipla e pode ativamente reagir com oxidantes tais como oxigênio ou óxidos nitrosos sob condições oxidativas, ou reage com redutores tais como monóxido de carbono (CO) ou hidrogênio sob condições de redução. De acordo com a presente invenção, o OSC é preferivelmente selecionado do grupo consistindo de zircônia, céria, bária, lantana,

praseodímia, neodímia, e suas misturas, mais preferivelmente do grupo consistindo de misturas de céria-zircônia, céria-zircônia-lantana, lantana-zircônia-bária-lantana, e bária-lantana-neodímia. Em modalidades particularmente preferidas, o componente de armazenagem de oxigênio contido na camada interna e/ou na camada externa é céria e/ou zircônia, mais preferivelmente um compósito de céria-zircônia.

De acordo com modalidades particularmente preferidas, nas quais a camada de entrada compreende um compósito de céria-zircônia como um OSC, dito compósito preferivelmente contém de 20 a 70% em peso céria, mais preferivelmente de 30 a 60% em peso, mais preferivelmente de 35 a 55% em peso, e ainda mais preferivelmente de 40 a 50% em peso.

Ademais, de acordo com modalidades particularmente preferidas nas quais a camada de saída compreende um compósito de céria-zircônia como um OSC, dito compósito preferivelmente contém de 2 a 20% em peso céria, mais preferivelmente de 5 a 15% em peso, ainda mais preferivelmente de 8 a 12% em peso.

Em adição a ou no lugar de um OSC, a camada de entrada e/ou a camada de saída pode conter um componente aprisionador de NO_x, dito componente aprisionador de NO_x preferivelmente sendo selecionado do grupo consistindo de óxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalino-terroso, óxidos de metal de terra rara, e suas misturas, mais preferivelmente do grupo consistindo de óxidos de potássio, de sódio, de lítio, de césio, de cálcio, de estrôncio, de bário, de cério, de lantânio, de praseodímio, de neodímio, e suas misturas. Em modalidades particularmente preferidas, o componente aprisionador de NO_x é óxido de bário, e/ou óxido de estrôncio, mais preferivelmente óxido de bário.

De acordo com modalidades preferidas da presente invenção, o sistema de tratamento para gás de exaustão de motor a gasolina adicionalmente compreende um catalisador TWC. Em princípio, qualquer

catalisador TWC pode ser utilizado no sistema de tratamento de acordo com a presente invenção, desde que tratamento efetivo de gás de exaustão de motor a gasolina possa ser realizado. Preferivelmente, são utilizados catalisadores TWC que compreendem Rh e/ou Pd, mais preferivelmente aqueles compreendendo Pd.

No sistema de tratamento da presente invenção, o catalisador TWC e o filtro de particulados estão em comunicação fluida, sendo que, com respeito à direção na qual uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina flui através do sistema para seu tratamento, o catalisador TWC pode estar localizado quer a montante quer a jusante do filtro de particulados, o posicionamento do catalisador TWC a montante do filtro de particulados sendo preferido.

Em modalidades preferidas da presente invenção, o catalisador TWC compreende um material de suporte de óxido de metal, dito material de suporte preferivelmente sendo selecionado do grupo consistindo de alumina, zircônia, zircônia-alumina, bária-alumina, lantana-alumina, lantana-zircônia-alumina, e suas misturas. Em modalidades particularmente preferidas, o material de suporte de óxido de metal é gama-alumina.

Preferivelmente, o material de suporte está dopado com um elemento de terra rara em uma quantidade preferivelmente variando de 0,01 a 30% em peso, mais preferivelmente de 0,05 a 15% em peso, ainda mais preferivelmente de 0,1 a 10% em peso. Em particular, o elemento de terra rara é preferivelmente selecionado do grupo consistindo de cério, lantânio, praseodímio, neodímio, e suas misturas, sendo que o elemento de terra rara é preferivelmente cério e/ou lantânio, mais preferivelmente cério.

De acordo com uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, o material de suporte de óxido de metal é gama-alumina que está preferivelmente dopada com um metal refratário e/ou um metal de terra rara, mais preferivelmente com lantânio e/ou zircônio.

Em adição ao ou no lugar do dito material de suporte, o catalisador TWC de acordo com a presente invenção preferivelmente compreende um OSC, dito OSC preferivelmente sendo selecionado do grupo consistindo de zircônia, céria, bária, lantana, praseodímia, neodímia, e suas misturas, mais preferivelmente do grupo consistindo de misturas de céria-zircônia, céria-zircônia-lantana, lantana-zircônia, bária-lantana, e bária-lantana-neodímia. Em modalidades particularmente preferidas, o OSC é céria e/ou zircônia, preferivelmente céria.

De acordo com a presente invenção, o sistema de tratamento pode adicionalmente compreender, em adição a ou no lugar de um catalisador TWC, um aprisionador de NO_x. WO 2008/067375 é aqui incorporada como referência com respeito à revelação de aprisionadores NO_x adequados que podem ser usados de acordo com a presente invenção.

No sistema de tratamento da presente invenção, é contudo preferido que, alternativamente, quer um catalisador TWC quer um aprisionador de NO_x seja usado em adição ao filtro de particulados. Em princípio, em modalidades preferidas do sistema de tratamento da invenção compreendendo um aprisionador de NO_x, qualquer aprisionador de NO_x pode ser utilizado, desde que o tratamento efetivo de gás de exaustão de motor a gasolina possa ser realizado.

Nos sistemas de tratamento preferidos da presente invenção, o aprisionador de NO_x e o filtro de particulados estão em comunicação fluida, sendo que, com respeito à direção na qual uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina flui através do sistema para seu tratamento, o aprisionador de NO_x pode estar localizado quer a montante quer a jusante do filtro de particulados, a posição do aprisionador de NO_x a montante do filtro de particulados sendo preferida.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o aprisionador de NO_x compreende um composto selecionado do

grupo consistindo de óxidos de metal alcalino, de metal alcalino-terroso, e de metal de terra rara, e suas misturas, dito composto preferivelmente sendo selecionado do grupo consistindo de óxidos de potássio, de sódio, de lítio, de césio, de cálcio, de estrôncio, de bário, de cério, de lantânio, de praseodímio, de neodímio, e suas misturas. Em modalidades particularmente preferidas, o aprisionador de NO_x compreende óxido de bário e/ou óxido de estrôncio, mais preferivelmente óxido de bário.

Em sistemas de tratamento particularmente preferidos da presente invenção, o aprisionador de NO_x adicionalmente compreende Pd, preferivelmente Pd, Pt, e Rh.

De acordo com modalidades particularmente preferidas da presente invenção, a função do catalisador TWC e/ou do aprisionador de NO_x está adaptada para a função do filtro de particulados. Assim, tem sido verificado surpreendentemente que os processos específicos para o tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina podem ser vantajosamente divididos dentre o filtro de particulados e o catalisador TWC e/ou o aprisionador de NO_x. Mais especificamente, tem sido verificado de modo bastante surpreendente que quando o aprisionador de partículas compreende Rh, o processo de NO_x para o tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina principalmente ocorre no filtro de particulados em vez no catalisador TWC e/ou no aprisionador de NO_x. Isto tem a vantagem considerável de que o volume de catalisador TWC pode ser reduzido, levando assim aos sistemas de tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina que são elevadamente eficientes em custo porque pode ser reduzida a quantidade total de metais caros do grupo da platina usados nos mesmos, e em particular a quantidade total de Rh, Pd, e Pt na medida em que estes metais estão presentes em modalidades particulares da presente invenção.

Assim, de acordo com uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, o filtro de particulados compreende Rh, mais

preferivelmente em ambas as camadas de entrada e de saída do filtro de particulados. Preferivelmente, de acordo com dita modalidade particularmente preferida, o filtro de particulados substancialmente não contém Pd.

Ademais, tem sido verificado de modo surpreendente que quando o filtro de particulados compreende Rh, é vantajoso que o catalisador TWC e/ou o aprisionador de NO_x compreenda Pd. Em particular, visto que a carga de Pd em um sistema de tratamento para gás de exaustão de motor a gasolina de acordo com a presente invenção é preferivelmente maior do que a carga total de Rh, é vantajoso que o catalisador TWC e/ou o aprisionador de NO_x compreendam Pd porque dispersão melhor de Pd pode ser alcançada no mesmo, respectivamente, em comparação com o filtro de particulados. Assim, em modalidades preferidas da presente invenção nas quais a camada de entrada e/ou a camada de saída do filtro de particulados é uma camada de *washcoat*, o volume total de ditas camadas é habitualmente menor do que o volume disponível para a dispersão de Pd e eventualmente outros metais do grupo da platina no catalisador TWC e/ou no aprisionador de NO_x. Como um resultado, é alcançada uma eficiência maior quando o filtro de particulados compreende Rh e o catalisador TWC e/ou o aprisionador de NO_x do sistema de tratamento compreendem Pd. Preferivelmente, o sistema de tratamento compreende um catalisador TWC compreendendo Pd.

Consequentemente, em uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, o filtro de particulados compreende Rh e um catalisador TWC e/ou um aprisionador de NO_x contidos no sistema de tratamento compreendem Pd, sendo que o sistema de tratamento preferivelmente compreende um catalisador TWC compreendendo Pd.

O sistema de tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina pode adicionalmente compreender um motor a gasolina, no qual a saída de gás de exaustão de dito motor a gasolina está em comunicação fluida com o filtro de particulados. Preferivelmente, o motor a gasolina é um motor

de injeção direta de gasolina.

De acordo com uma modalidade preferida, o sistema de tratamento da exaustão de motor a gasolina compreendendo um motor a gasolina adicionalmente compreende um conduto de gás de exaustão em comunicação fluida com a saída de gás de exaustão do motor a gasolina, sendo que o filtro de particulados está posicionado em dito conduto de gás de exaustão. Preferivelmente, um catalisador TWC e/ou um aprisionador de NO_x também está posicionado no conduto de gás de exaustão. De acordo com modalidades particularmente preferidas, o catalisador TWC e/ou aprisionador de NO_x estão respectivamente localizados a montante do filtro de particulados no conduto de gás de exaustão com respeito à direção do fluxo do gás de exaustão.

Assim, a presente invenção também se refere a um sistema de tratamento para uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina, sendo que dito sistema adicionalmente compreende: um motor a gasolina, preferivelmente um motor de injeção direta de gasolina, eum conduto de gás de exaustão em comunicação fluida com o motor,

sendo que o substrato de filtro de particulados e o opcional catalisador TWC e/ou aprisionador de NO_x estão posicionados dentro do conduto de gás de exaustão.

Em adição a estes, o sistema de tratamento de acordo com a presente invenção pode compreender outros componentes que podem ser vantajosamente utilizados no tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina tais como um ou mais sensores de gás e/ou um sistema de diagnóstico de bordo (*on-board diagnostic*, OBD).

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, é fornecido um método para o tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina usando o sistema de tratamento para gás de exaustão de motor a gasolina como descrito anteriormente. Em particular, é fornecido um método

para o tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina exibindo quantidades específicas de hidrocarbonetos (HC), CO, NO_x, e fuligem como poluentes de exaustão, em particular com respeito às proporções de HC, CO, NO_x, e fuligem produzidos pela combustão de hidrocarbonetos em motores a gasolina, preferivelmente com respeito às proporções produzidas por motores de injeção direta de gasolina.

Assim, a presente invenção também se refere a um método para o tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina compreendendo:

(i) proporcionar um sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das modalidades, e

(ii) conduzir uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina através do sistema de tratamento.

Em geral, o método de acordo com a presente invenção pode ser aplicado a qualquer gás de exaustão de motor a gasolina. Preferivelmente, é fornecido um método de tratamento de acordo com a presente invenção que usa gás de exaustão de motores de injeção direta de gasolina. Em relação à composição de gás de exaustão de motor a gasolina utilizado no método de tratamento da presente invenção, as proporções em peso dos poluentes HC, CO, NO_x, e fuligem, i.e. em termos das proporções em peso de HC: CO: NO_x: fuligem, preferivelmente variam de (2,5 – 7,0): (0,5 – 3,0): (1,0 – 4,7): (0,00005 – 0,01), mais preferivelmente de (3,0 – 6,8): (0,7 – 2,5): (2,0 – 4,2): (0,0001 – 0,007), mais preferivelmente de (3,5 – 6,5): (0,8 – 2,0): (2,5 – 4,0): (0,0003 – 0,005), mais preferivelmente de (4,0 – 6,0): (1,0 – 1,9): (3,1 – 3,7): (0,0005 – 0,003), e ainda mais preferivelmente de (4,5 – 5,5): (1,2 – 1,7): (3,2 – 3,6): (0,001 – 0,0025).

De acordo com o método da presente invenção, a temperatura na qual a corrente de gás de exaustão de motor a gasolina é conduzida através do sistema de tratamento, e em particular a temperatura da corrente de gás de exaustão imediatamente antes de ela entrar em contato com o filtro de

particulados habitualmente varia de 300 a 1.100°C. Preferivelmente, a temperatura da corrente de gás de exaustão imediatamente antes de ela entrar em contato com o filtro de particulados varia de 450 a 1.000°C, mais preferivelmente de 550 a 950°C, mais preferivelmente de 650 a 900°C, e ainda mais preferivelmente de 750 a 850°C. Alternativamente, a temperatura da corrente de gás de exaustão imediatamente antes de ela entrar em contato com o filtro de particulados preferivelmente varia de 500 a 900°C, mais preferivelmente de 550 a 800°C, e ainda mais preferivelmente de 600 a 750°C.

Em geral, quaisquer métodos concebíveis podem ser utilizados para a produção do sistema de tratamento de acordo com a presente invenção. Tipicamente, para revestir o substrato de filtro de particulados tais como os preferidos substratos de fluxo de parede de estrutura de favo de mel com a composição das camadas de entrada e de saída, os substratos são imersos verticalmente em uma porção de uma pasta fluida compreendendo os componentes desejados, de tal modo que o topo do substrato fique localizado imediatamente acima da superfície da pasta fluida. Nesta maneira a pasta fluida contata a face de entrada de cada parede de estrutura de favo de mel, mas é evitado o contato da face de saída de cada parede. A amostra é tipicamente deixada dentro da pasta fluida por cerca de 30 segundos. O substrato é então removido da pasta fluida, e excesso de pasta fluida é removido do substrato de fluxo de parede primeiro ao se permitir que ele drene dos canais, então por sopro com ar comprimido (contra a direção de penetração da pasta fluida), e então por aspiração por vácuo na direção de penetração da pasta fluida. Pelo uso desta técnica, a pasta fluida de catalisador permeia as paredes do substrato, ainda os poros não estão ocluídos na extensão na qual contrapressão indevida se formará no substrato acabado. Como aqui usado, o termo "permear" quando usado para descrever a dispersão da pasta fluida de catalisador sobre o substrato, significa que a

composição de catalisador está dispersada em toda a parede do substrato.

Os substratos revestidos são secos tipicamente a cerca de 100°C e calcinados em uma temperatura mais alta (e.g., 300 a 450°C e até 550°C). Após a calcinação, a carga de catalisador pode ser determinada por cálculo dos pesos revestido e não revestido do substrato. Como será evidente para aquelas pessoas experientes na arte, a carga de catalisador pode ser modificada pela alteração do teor de sólidos da pasta fluida de revestimento. Alternativamente, imersões repetidas do substrato dentro da pasta fluida de revestimento podem ser conduzidas, seguidas pela remoção do excesso de pasta fluida como descrito acima.

Com referência a um substrato, um substrato útil pode ser de natureza metálica e ser composto de um ou mais metais ou ligas metálicas. Os suportes metálicos podem ser utilizados em várias formas tais como forma monolítica ou de chapa fina corrugada. Suportes metálicos específicos incluem os metais e ligas metálicas resistentes ao calor tais como titânio e aço inoxidável bem como outras ligas nas quais ferro é um componente substancial ou principal. Tais ligas podem conter um ou mais de níquel, cromo e/ou alumínio, e a quantidade total destes metais pode vantajosamente conter pelo menos 15% em peso da liga, e.g., 10-25% em peso de cromo, 3-8% em peso de alumínio e até 20% em peso de níquel. As ligas também podem conter quantidades pequenas ou traço de um ou mais outros metais tais como manganês, cobre, vanádio, titânio e semelhantes. A superfície dos suportes de metal podem ser oxidadas em temperaturas altas, e.g., 1.000°C e mais alta, para melhorar a resistência à corrosão das ligas pela formação de uma camada de óxido sobre as superfícies dos suportes. Tal oxidação induzida por temperatura alta pode intensificar a aderência de um material catalítico no suporte.

Os compósitos de catalisador da presente invenção podem ser transformados em uma única camada ou em camadas múltiplas. Em algumas

situações, pode ser adequado preparar uma pasta fluida de material catalítico e usar esta pasta fluida para formar camadas múltiplas sobre o suporte. Os compósitos podem ser prontamente preparados por processos bem conhecidos na arte. Um processo representativo é descrito abaixo. Como aqui usado, o termo "*washcoat*" tem seu significado habitual na arte de um revestimento aderente, fino, de um material catalítico ou outro material aplicado em um material de suporte de substrato, tal como um membro de suporte do tipo favo de mel, que é suficientemente poroso para permitir a passagem através do mesmo da corrente gasosa sendo tratada.

O compósito de catalisador pode ser prontamente preparado em camadas sobre um suporte. Para uma primeira camada de um *washcoat* específico, partículas finamente divididas de um óxido de metal de área superficial alta tal como gama-alumina são transformadas em pasta fluida em um veículo apropriado, e.g., água. Para incorporar componentes tais como metais preciosos e/ou do grupo da platina (e.g., paládio, ródio, platina, e/ou combinações dos mesmos), estabilizadores e/ou promotores, tais componentes podem ser incorporados na pasta fluida como uma mistura de compostos ou complexos solúveis em água ou dispersáveis. Tipicamente, quando paládio é incluído no *washcoat*, o componente paládio é utilizado na forma de um composto ou complexo para realizar a dispersão do componente sobre o suporte de óxido de metal, e.g., alumina ativada. Para os propósitos da presente invenção, o termo "componente paládio" significa qualquer composto, complexo, ou semelhante que, sob calcinação ou seu uso, se decompõe ou diferentemente se converte em uma forma cataliticamente ativa, habitualmente o metal ou o óxido de metal. Isto aplica-se consequentemente a todos os elementos do grupo da platina usados sozinhos ou em combinação entre si de acordo com a presente invenção. Compostos solúveis em água ou compostos ou complexos dispersáveis em água do componente metal podem ser usados desde que o meio líquido utilizado para impregnar ou depositar o

componente metal sobre as partículas de suporte de óxido de metal refratário não reaja adversamente com o metal ou seu composto ou seu complexo ou outros componentes que podem estar presentes na composição de catalisador e seja capaz de ser removido do componente metal por volatilização ou decomposição por aquecimento e/ou aplicação de um vácuo. Em alguns casos, a completitude de remoção do líquido pode não ocorrer até que o catalisador seja posto em uso e submetido às temperaturas altas encontradas durante a operação. Geralmente, ambos os pontos de vista de economia e de aspectos ambientais, são utilizadas soluções aquosas de compostos ou complexos solúveis dos metais preciosos. Por exemplo, compostos adequados são nitrato de paládio ou nitrato de ródio.

Um método adequado de preparar qualquer camada do compósito de catalisador em camadas da invenção é preparar uma mistura de uma solução de um composto do grupo da platina (e.g. composto de paládio) e/ou de metal precioso e pelo menos um suporte, tal como um suporte de óxido de metal, de área superficial alta, finamente dividido, e.g., gama-alumina, que está suficientemente seco para absorver toda a solução para formar um sólido úmido que mis tarde é combinado com água para formar uma pasta fluida revestível. Em uma ou mais modalidades, a pasta fluida é ácida, tendo, por exemplo, um pH de cerca de 2 a menor do que cerca de 7. O pH da pasta fluida pode ser abaixado pela adição de uma quantidade adequada de um ácido inorgânico ou orgânico na pasta fluida. Combinações de ambos pode ser usada quando compatibilidade de ácido e matérias-primas for considerada. Ácidos inorgânicos incluem, mas não são limitados a, ácido nítrico. Ácidos orgânicos incluem, mas não são limitados a, ácido acético, ácido propiônico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutâmico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tartárico, ácido cítrico e semelhantes. Depois, se desejado, compostos solúveis em água ou dispersáveis em água de componentes de armazenagem de

oxigênio, e.g., compósito de cério-zircônio, um estabilizador, e.g., acetato de bário, e um promotor, e.g., nitrato de lantânio, podem ser adicionados na pasta fluida.

Em uma modalidade, a pasta fluida é depois cominuída para resultar substancialmente em todos os sólidos tendo tamanhos médios de partícula de cerca de 20 micrômetros ou menos, preferivelmente de cerca de 0,1 a 15 micrômetros, em um diâmetro médio. A cominuição pode ser realizada em um moinho de bolas ou outro equipamento similar, e o teor de sólidos da pasta fluida pode estar dentro da faixa de cerca de 20 a 60% em peso, mais particularmente de cerca de 30 a 40% em peso.

Camadas adicionais, i.e., as segunda e terceira camadas podem ser preparadas e depositadas sobre a primeira camada na mesma maneira como descrita para a deposição da primeira camada sobre o suporte.

Exemplos

Exemplos de filtros de particulados de acordo com a presente invenção foram preparados de acordo com os seguintes procedimentos. Em todos os exemplos, foi obtido um substrato de filtro de fluxo de parede de cordierita. No filtro de fluxo de parede, extremidades alternadas das passagens de fluxo de gás substancialmente paralelas se estendendo ao longo do eixo longitudinal do substrato foram bloqueadas quer na entrada quer na saída do monólito, de tal modo que canais de entrada com um lado de entrada aberto e um lado de saída bloqueado, e canais de saída com um lado de entrada bloqueado e um lado de saída aberto fossem respectivamente formados. Nos seguintes exemplos, camadas de *washcoat* formadas sobre as paredes dos canais internos são designadas como camadas de entrada e camadas de *washcoat* formadas sobre as paredes dos canais de saída são designadas como camadas de saída. Durante operação em um sistema de tratamento de acordo com a presente invenção, o filtro de particulados está posicionado em uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina de tal

modo que o gás de exaustão entre nos canais de entrada e, após primeiro fluir através da camada de entrada, seguido pelo material de substrato poroso, e finalmente pela camada de saída, saia do filtro de particulados via os canais de saída.

Exemplo 1

Foi preparado um filtro de particulados catalisado pela aplicação de respectivas camadas de *washcoat* nos canais de entrada e de saída de um substrato de filtro de fluxo de parede de cordierita. O substrato teve um volume de 85,23 in^3 (1.396,67 cm^3), uma densidade de células de 300 células por polegada quadrada (46,5 células por cm^2) e uma espessura de parede de aproximadamente 12 mil (0,3 mm). O filtro de particulados catalisado final conteve Pd e Rh com uma carga total de metal precioso de 15 g/ft^3 (529,72 g/m^3) e proporção de Pd: Rh de 13,5:1,5. Ademais, o filtro de particulados catalisado final teve um teor de componente de armazenagem de oxigênio (OSC) de 50% em peso, a camada de entrada tendo um teor de OSC de 63% em peso, e a camada de saída tendo um teor de OSC de 27%.

As camadas de *washcoat* foram preparadas como segue:

Camada de *washcoat* de entrada

Os componentes presentes no revestimento de entrada foram gama-alumina estabilizada com 4% em peso de lantânio, um compósito de céria-zircônia com 45% em peso de céria, e óxido de bário, em respectivas concentrações de aproximadamente 30%, 63%, e 6% baseadas no peso da camada de *washcoat* de entrada no filtro de particulados catalisado calcinado final. A carga total da camada de *washcoat* de entrada no filtro de particulados catalisado calcinado final foi 0,5 g/in^3 (0,0305 g/cm^3).

Para formar o revestimento de entrada, uma solução de nitrato de paládio foi impregnada por misturador planetário (*planetary mixer*, *P-mixer*, misturador-P) sobre a gama-alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto se alcançava umedecimento incipiente, sendo que a

quantidade de Pd foi escolhida de tal modo que fosse alcançada uma concentração final no filtro de particulados de 13,5 g/ft^3 (477 g/m^3) de Pd. Uma pasta fluida aquosa foi então formada por misturação de todos os componentes acima mencionados da camada de entrada *washcoat* com água, sendo que óxido de bário foi fornecido na forma de uma solução de acetato de bário. A pasta fluida aquosa foi então moída para alcançar um distribuição de tamanhos de partícula, na qual 90% das partículas têm um tamanho de partícula menor do que 10 μm. A pasta fluida foi então revestida sobre os canais internos do substrato de filtro de fluxo de parede usando métodos de deposição conhecidos na arte. O suporte revestido foi então calcinado a 500°C por 1h.

Camada de *washcoat* de saída

Os componentes presentes no revestimento de saída foram gama-alumina dopada com 20% em peso de zircônio, um compósito de céria-zircônia com 10% em peso de céria, óxido de zircônio, e óxido de bário, em respectivas concentrações de 66%, 27%, 3%, e 3%,baseadas no peso da camada *washcoat* de saída no filtro de particulados catalisado calcinado final. O carregamento total da camada de *washcoat* de saída no filtro de particulados catalisado calcinado final foi de 0,5 g/in^3 (0,0305 g/cm^3).

Para formar o revestimento de saída, uma solução de nitrato de ródio foi impregnada por um misturador planetário (misturador-P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto era alcançado umedecimento incipiente, sendo que a quantidade de Rh foi escolhida de tal modo que fosse alcançada uma concentração final no filtro de particulados de 1,5 g/ft^3 (53 g/m^3) de Rh. uma pasta fluida aquosa foi então formada por misturação de todos os componentes acima mencionados da camada de saída *washcoat* com água, sendo que óxido de bário foi fornecido na forma de uma solução aquosa de acetato de bário. a pasta fluida aquosa foi então moída para alcançar uma distribuição de tamanhos de partícula, na qual 90% das

partículas têm um tamanho de partícula menor do que 10 μm. A pasta fluida foi então revestida sobre os canais de saída do substrato de filtro de fluxo de parede usando métodos de deposição conhecidos na arte. O suporte revestido foi então calcinado a 550°C por 1 h, dando assim um filtro de particulados catalisado.

Exemplo 2

Um filtro de particulados catalisado foi preparado pela aplicação de respectivas camadas de *washcoat* nos canais de entrada e de saída de um substrato de filtro de fluxo de parede de cordierita. O substrato teve um volume de 85,23 in^3 (1.396.67 cm^3), uma densidade de células de 300 células por polegada quadrada (46,5 células por cm^2) e uma espessura de parede de aproximadamente 12 mil (0,3 mm). O filtro de particulados catalisado final conteve Pd com uma carga de 13,5 g/ft^3 (476,75 g/m^3).

As camadas de *washcoat* foram preparadas como segue:

Camada *washcoat* de entrada

Os componentes presentes no revestimento de entrada foram gama-alumina estabilizada com 4% em peso de lantânio, um compósito de céria-zircônia com 45% em peso céria, e óxido de bário, em respectivas concentrações de aproximadamente 30%, 63%, e 6% baseadas no peso da camada de *washcoat* de entrada no filtro de particulados catalisado calcinado final. A carga total da camada de *washcoat* de entrada no filtro de particulados catalisado calcinado final foi 0,5 g/in^3 (0,0305 g/cm^3).

Para formar o revestimento interno, uma solução de nitrato de paládio foi impregnada por um misturador planetário (misturador-P) sobre a gama-alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto se alcançada umedecimento incipiente, sendo que a quantidade de Pd foi escolhida de tal modo que fosse alcançada uma concentração final no filtro de particulados de 13,5 g/ft^3 de Pd. Uma pasta fluida aquosa foi então formada por misturação de todos os componentes mencionados acima da camada de entrada *washcoat*

com água, sendo que óxido de bário foi fornecido na forma de uma solução aquosa de acetato de bário. a pasta fluida aquosa foi então moída para alcançar uma distribuição de tamanhos de partícula, na qual 90% das partículas têm um tamanho de partícula menor do que 10 μm. A pasta fluida foi então revestida sobre os canais de entrada do substrato de filtro de fluxo de parede usando métodos de deposição conhecidos na arte. O suporte revestido foi então calcinado a 500°C por 1 h.

Camada de *washcoat* de saída

Zeólita H-Betuma, água destilada e ácido acético são misturados para obter um teor de sólido de 35% em peso e um pH dentro da faixa de 3 a 4. A pasta fluida foi então moída para obter um tamanho de partícula médio de 5 μm. Subsequentemente, a pasta fluida é aplicada na camada de saída usando métodos de deposição conhecidos na arte para obter uma carga de camada *washcoat* de saída no filtro de particulados catalisado calcinado final de 0,2 a 0,5 g/in^3 (0,0122 a 0,0305 g/cm^3).

Exemplo 3

Um filtro de particulados catalisado foi preparado pela aplicação de respectivas camadas de *washcoat* nos canais de entrada e de saída de um substrato de filtro de fluxo de parede de cordierita. O substrato teve um volume de 85,23 in^3 (1.396,67 cm^3) uma densidade de células de 300 células por polegada quadrada (46,5 células por cm^2) e uma espessura de parede de aproximadamente 12 mil (0,3 mm). O filtro de particulados catalisado final conteve Pd e Rh com uma carga total de metal precioso de 15 g/ft^3 (529,72 g/m^3) e proporção de Pd: Rh de 13,5: 1,5.

As camadas de *washcoat* foram preparadas como segue:

Camada *washcoat* de entrada

Os componentes presentes no revestimento de entrada foram gama-alumina estabilizada com 4% em peso de lantânio, gama-alumina dopada com 20% em peso de zircônio, um compósito de céria-zircônia com

45% em peso céria, e óxido de bário, em respectivas concentrações de aproximadamente 24%, 6%, 63%, e 6% baseadas no peso da camada de *washcoat* de entrada no filtro de particulados catalisado calcinado final. A carga total da camada de *washcoat* de entrada no filtro de particulados catalisado calcinado final foi 0,5 g/in^3 (0,0305 g/cm^3).

Para formar o revestimento interno, uma solução de nitrato de paládio foi impregnada por um misturador planetário (misturador-P) sobre a gama-alumina estabilizada com lantânio para formar um pó úmido enquanto se alcançou um umedecimento incipiente, sendo que a quantidade de Pd foi escolhida de tal modo que fosse alcançada uma concentração final no filtro de particulados de 13,5 g/ft^3 (477 g/m^3) de Pd. Subsequentemente, uma solução de nitrato de ródio foi impregnada por um misturador planetário (misturador-P) sobre a gama-alumina estabilizada com zircônio para formar um pó úmido enquanto se alcançou um umedecimento incipiente, sendo que a quantidade de Rh foi escolhida de tal modo que fosse alcançada uma concentração final no filtro de particulados de 1,5 g/ft^3 (53 g/m^3) de Rh.

Uma pasta fluida aquosa foi então formada por misturação de todos os componentes mencionados acima da camada de entrada *washcoat* com água, sendo que óxido de bário foi fornecido na forma de uma solução aquosa de acetato de bário. A pasta fluida aquosa foi então moída para alcançar uma distribuição de tamanhos de partícula, na qual 90% das partículas têm um tamanho de partícula menor do que 10 μm. A pasta fluida foi então revestida sobre os canais de entrada do substrato de filtro de fluxo de parede usando métodos de deposição conhecidos na arte. O suporte revestido foi então calcinado a 550°C por 1 h.

Camada de *washcoat* de saída

Zeólita H-Betuma, água destilada e ácido acético são misturados para obter uma pasta fluida com um teor de sólido de 35% em peso e um pH dentro da faixa de 3 a 4. A pasta fluida foi então moída para

obter um tamanho de partícula médio de 5 μm. Subsequentemente, a pasta fluida é aplicada na camada de saída usando métodos de deposição conhecidos na arte para obter uma carga de camada *washcoat* de saída no filtro de particulados catalisado calcinado final de 0,2 a0,5 g/in^3 (0,0122 a 0,0305 g/cm^3).

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de tratamento para uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina, caracterizado pelo fato de que compreende um filtro de particulados, dito filtro de particulados compreendendo:

um substrato de filtro de particulados,

uma camada de entrada posicionada sobre a superfície de entrada de gás de exaustão do substrato de filtro, e

uma camada de saída posicionada sobre a superfície de saída de gás de exaustão do substrato de filtro,

em que a camada de entrada compreende Rh e/ou Pd, e a camada de saída compreende Rh e/ou uma zeólita, e

em que dito sistema compreende ainda um catalisador de conversão de três vias (TWC) e/ou um aprisionador NO_x que está em comunicação fluida com o filtro de particulados.

2. Sistema de tratamento de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que quando a camada de entrada compreende Rh e Pd, a camada de saída adicionalmente compreende Pd.

3. Sistema de tratamento de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a zeólita é selecionada do grupo consistindo de faujasita, chabazita, clinoptilolita, mordenita, silicalita, zeólita X, zeólita Y, zeólita Y ultraestável, zeólita ZSM-5, zeólita ZSM-12, zeólita SSZ-3, zeólita SAPO 5, ofretita, zeólita betuma, e suas misturas.

4. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a camada de entrada e/ou a camada de saída adicionalmente compreende um material de suporte de óxido de metal, dito material de suporte preferivelmente sendo selecionado do grupo consistindo de alumina, zircônia, zircônia-alumina, bária-alumina, lantana-alumina, lantana-zircônia-alumina, e suas misturas, em que o material de suporte de óxido de metal é preferivelmente gama-alumina que está

preferivelmente dopada com um metal refratário e/ou um metal de terra rara, mais preferivelmente com lantânio e/ou zircônio.

5. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a camada de entrada e/ou a camada de saída adicionalmente compreende um componente de armazenagem de oxigênio (OSC), dito OSC preferivelmente sendo selecionado do grupo consistindo de zircônia, céria, bária, lantana, praseodímia, neodímia, e suas misturas, em que o OSC é mais preferivelmente céria e/ou zircônia, e ainda mais preferivelmente um compósito de céria-zircônia.

6. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a camada de entrada e/ou a camada de saída adicionalmente compreendem um componente aprisionador de NO_x, dito componente aprisionador de NO_x preferivelmente sendo selecionado do grupo consistindo de óxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalino-terroso, óxidos de metal de terra rara, e suas misturas, em que o componente aprisionador de NO_x é mais preferivelmente óxido de bário e/ou óxido de estrôncio, e ainda mais preferivelmente óxido de bário.

7. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o substrato de filtro de particulados é um monólito de fluxo, preferivelmente um filtro de fluxo de parede, sendo que o filtro de fluxo de parede preferivelmente tem uma estrutura de favo de mel.

8. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o catalisador TWC está localizado a montante do filtro de particulados.

9. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador TWC compreende Rh e/ou Pd, preferivelmente Pd.

10. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador TWC adicionalmente compreende um material de suporte de óxido de metal, dito material de suporte preferivelmente sendo selecionado do grupo consistindo de alumina, zircônia, zircônia-alumina, bária-alumina, lantana-alumina, lantana-zircônia-alumina, e suas misturas, em que o material de suporte de óxido de metal é preferivelmente gama-alumina que está preferivelmente dopada com um metal refratário e/ou um metal de terra rara, mais preferivelmente com lantânio e/ou zircônio.

11. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador TWC adicionalmente compreende um OSC, dito OSC preferivelmente sendo selecionado do grupo consistindo de zircônia, céria, bária, lantana, praseodímia, neodímia, e suas misturas, em que mais preferivelmente o OSC é céria e/ou zircônia, ainda mais preferivelmente céria.

12. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o aprisionador de NO_x está localizado a montante do filtro de particulados e compreende preferivelmente um composto selecionado do grupo consistindo de óxidos de metal alcalino, de metal alcalino-terroso, e de metal de terra rara, e suas misturas, em que mais preferivelmente o aprisionador de NO_x compreende óxido de bário e/ou óxido de estrôncio, muito mais preferivelmente óxido de bário.

13. Sistema de tratamento de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o aprisionador de NO_x adicionalmente compreende Pd, preferivelmente Pd, Pt, e Rh.

14. Sistema de tratamento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, dito sistema caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende:

um motor a gasolina, em que o motor a gasolina é preferivelmente um motor de injeção direta de gasolina, e

um conduto de gás de exaustão em comunicação fluida com o motor,

em que o substrato de filtro de particulados e o opcional catalisador TWC e/ou aprisionador de NO_x estão posicionados dentro do conduto de gás de exaustão.

15. Método para o tratamento de gás de exaustão de motor a gasolina, caracterizado pelo fato de compreender:

(i) proporcionar um sistema de tratamento como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, e

(ii) conduzir uma corrente de gás de exaustão de motor a gasolina através do sistema de tratamento, em que a corrente de gás de exaustão compreende preferivelmente hidrocarbonetos (HC), CO, NO_x, e fuligem em uma proporção em peso de HC: CO: NO_x: fuligem de (2,5 – 7,0): (0,5 – 3,0): (1,0 – 4,7): (0,00005 – 0,01).

Fig. 1

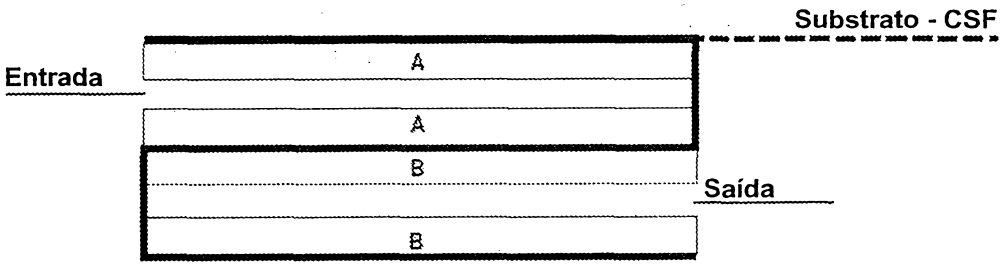

Fig. 2

