



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

(11) BR 112013005099-3 B1



(22) Data do Depósito: 02/09/2011

(45) Data de Concessão: 30/04/2019

(54) Título: CATALISADOR, MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR, PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE UMA CORRENTE DE GÁS, E, USO DO CATALISADOR

(51) Int.Cl.: B01J 23/63; B01J 37/02; B01D 53/94.

(30) Prioridade Unionista: 02/09/2010 EP 10175035.4.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): MARCUS HILGENDORFF.

(86) Pedido PCT: PCT IB2011053851 de 02/09/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/029051 de 08/03/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/03/2013

(57) Resumo: CATALISADOR, MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR, PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE UMA CORRENTE DE GÁS, E, USO DO CATALISADOR. A presente invenção refere-se a um catalisador contendo um substrato e um revestimento de catalisador, o revestimento de catalisador compreendendo, duas ou mais camadas, ditas camadas contendo; (a) uma primeira camada posicionada sobre o substrato, dita primeira camada compreendendo Pd e Rh; e (b) uma segunda camada aplicada sobre a primeira camada, dita segunda camada contendo Pt e/ou Pd; as primeira e segunda camadas contendo cada uma adicionalmente: um ou mais materiais de suporte particulados; um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC); e um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, sendo que a quantidade total de metais alcalinos e alcalino-terrosos, sendo que a quantidade total de metais alcalinos e alcalino-terrosos contida nos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contidos no catalisador varia de 0,18 a 2,0 g/164,4 cm³ calculada como os respectivos óxidos de metal alcalino M~ 2~O e óxidos de metal alcalino-terroso MO, bem como a um método para produção de (...).

“CATALISADOR, MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR, PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE UMA CORRENTE DE GÁS, E, USO DO CATALISADOR”

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção refere-se a um catalisador com atividade de formação de NH_3 aperfeiçoada, bem como a um método para o tratamento de gás de escape de automóvel e a um sistema de tratamento para uma corrente de gás de escape de automóvel. Especialmente, a presente invenção refere-se a um catalisador triplo (*three-way catalyst*, TWC) que pode ser
10 usado conjuntamente com um catalisador de redução catalítica seletiva (*selective catalytic reduction*, SCR).

FUNDAMENTOS

Um dos problemas encontrados no tratamento de gás de escape automotivo, e em especial, de gás de escape de motor de combustão pobre tal
15 como gás de escape de motor diesel e de motores à gasolina de combustão pobre, refere-se ao tratamento de óxidos nitrosos contidos nos mesmos. Por esta razão, muitos sistemas de tratamento de gás de escape utilizados em veículos automotivos operando sob condições de combustão pobre incorporam uma combinação de um catalisador de armazenagem de NO_x
20 localizado antes de um catalisador de SCR. Especialmente, o óxido de nitrogênio contido em uma corrente de gás de escape é armazenado em temperaturas mais baixas no catalisador de armazenagem de NO_x , para ser liberado em temperatura de operação mais alta na qual pode ser realizada uma sua redução efetiva na unidade de SCR. Neste modo, é habitualmente
25 necessário utilizar um meio de injetar um agente redutor na corrente de gás depois do catalisador de NO_x e antes da unidade de SCR para permitir a reação de SCR de óxido de nitrogênio para nitrogênio. Para alcançar uma atividade de SCR ótima, i.e. para manter emissões de óxidos de nitrogênio e/ou de agentes redutores tais como amônia e/ou ureia tão baixas quanto

possível, numerosas soluções têm sido propostas para coordenar as atividades dos componentes individuais de um catalisador de armazenagem de NO_x , um meio de injeção de agente redutor localizado depois dele, e uma unidade de SCR para reação de o agente redutor e o óxido de nitrogênio sob estequiometria ideal dependendo da temperatura de entrada.

DE 100.11.612 A1, por exemplo, divulga um sistema de tratamento de gás de escape para motores de combustão contendo uma sequência de um catalisador de armazenagem de NO_x , uma unidade de injeção de ureia, e um catalisador de SCR contido no conduto de gás de escape, no qual um sistema de sensores regula a injeção de ureia dependendo do teor de oxigênio do gás de escape. WO 2008/022751, por outro lado, divulga um sistema de tratamento de gás de escape tendo a mesma sequência de componentes, no qual a injeção de amônia antes da unidade de SCR é especificamente controlada dependendo da temperatura de entrada do gás de escape.

Uma desvantagem principal com respeito a tais sistemas de tratamento de gás de escape refere-se à dependência pronunciada de um meio para introduzir um agente redutor na corrente de gás de escape, que necessariamente envolve aparelho de alta precisão para permitir que a quantidade correta de um agente redutor seja introduzida no gás de escape no momento correto para permitir uma conversão ótima do mesmo com óxido de nitrogênio para nitrogênio em uma unidade de SCR. Especialmente, tais sistemas exigem uma manutenção regular para funcionamento ótimo, e são sensíveis às condições meteorológicas, especialmente no inverno, quando temperaturas baixas podem seriamente impedir um modo de operação apropriado. Como resultado, esforços têm sido feitos para obter sistemas de tratamento de exaustão que não exigem uma dependência tão pronunciada quanto à dos sistemas anteriormente mencionados, os quais ainda são predominantemente independentes do uso de uma fonte externa de um agente

reductor para tratar emissões de óxido de nitrogênio em uma unidade de SCR.

Neste sentido, WO 2009/134831 divulga um sistema de tratamento de exaustão para o tratamento de emissões de óxido de nitrogênio que contém uma combinação de um dispositivo catalítico triplo localizado
5 antes de uma unidade de SCR, e que não contém um meio externo de introdução de um agente reductor no sistema de tratamento. Especialmente dito sistema baseia-se na geração *in situ* de amônia no dispositivo catalítico triplo, no qual a sua geração está adaptada para as necessidades de amônia da unidade de SCR pelo controle do meio de injeção de combustível de tal modo
10 que a composição da corrente de gás de escape, e, por conseguinte a estequiometria dos componentes necessários para a produção de amônia no catalisador triplo seja correspondentemente adaptada. DE 10152187, por outro lado, proporciona uma rota alternativa pela transferência do controle estequiométrico de amônia em dependência do teor de óxido de nitrogênio na
15 corrente de gás de escape para o próprio sistema de gás de escape, pelo uso de uma combinação de coletores de óxido de nitrogênio e amônia localizados dentro do mesmo, e controle do fluxo gás de escape por um sistema de escape que regula a corrente em uma série de canais paralelos.

Independentemente da maneira na qual a geração de amônia *in situ* é realizada em tais sistemas, permanece uma necessidade contínua de
20 catalisadores triplos aperfeiçoados para a geração de amônia. Especialmente, há uma necessidade de catalisadores que exibem uma atividade alta com respeito à formação de amônia em fases de gás de escape ricas para reduzir a necessidade e a duração de ditas fases em vista de redução adicional de
25 emissões de exaustão totais. Ademais, um problema desafiador no desenvolvimento de tais catalisadores aperfeiçoados refere-se ao fato de que o aperfeiçoamento em rendimento de amônia habitualmente anda paralelamente com uma piora das outras funções do catalisador triplo, especialmente em relação à sua capacidade de oxidação com respeito aos hidrocarbonetos.

Assim, o objetivo da presente invenção foi obter um catalisador triplo novo que exibe uma atividade de regeneração de NH_3 aperfeiçoada, ainda mantém uma taxa de conversão alta com respeito ao tratamento de hidrocarbonetos, especialmente durante as fases de gás de escape ricas em hidrocarbonetos.

DESCRIÇÃO

Assim, foi surpreendentemente verificado que um catalisador de acordo com a presente invenção proporciona uma atividade alta para formação de NH_3 sem impedir a capacidade do catalisador para proporcionar uma atividade de oxidação de hidrocarbonetos alta, especialmente durante as fases de gás de escape ricas em hidrocarbonetos. Como resultado dito, o catalisador da invenção pode ser vantajosamente usado em sistemas de tratamento de gás de escape destituídos de um meio externo para introduzir agentes redutores para permitir redução catalítica seletiva de óxido de nitrogênio em uma unidade de SCR contida nos mesmos, especialmente porque é fornecido um tratamento excelente de emissões de hidrocarbonetos (HC), especialmente nas fases ricas de tratamento de gás de escape. Como resultado destes efeitos combinados do catalisador da invenção, a duração das fases ricas pode ser reduzida sem concomitantemente prejudicar a eficiência do tratamento de emissões de HC, especialmente em aplicações de queima pobres tais como em motores à gasolina de combustão pobre e em motores diesel. Como resultado disto, o catalisador da invenção permite uma redução efetiva de emissões totais quando utilizado em um sistema de tratamento de gás de escape, no qual este resultado é especialmente evidente no tratamento de gás de escape de motores de combustão pobre tal como de motores à gasolina de injeção direta.

Assim, a presente invenção refere-se a um catalisador contendo um substrato e um revestimento de catalisador, o revestimento de catalisador contendo três ou mais camadas, ditas camadas contendo:

(a) uma primeira camada posicionada sobre o substrato, dita primeira camada contendo Pd e Rh; e

(b) uma segunda camada posicionada sobre a primeira camada, dita segunda camada contendo Pt e/ou Pd, preferivelmente Pt e Pd;

5 as primeira e segunda camadas contendo cada uma adicionalmente:

um ou mais materiais de suporte particulados, sendo que preferivelmente pelo menos parte dos um ou mais metais do grupo da platina está suportada sobre os um ou mais materiais de suporte particulados;

10 um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (*oxygen storage component*, OSC); e um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, sendo que a quantidade total de metais alcalinos e alcalino-terrosos contida nos um ou
15 mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contidos no catalisador varia de 0,18 a 2,0 g/16,4 cm³ (1 pol³) calculado como os respectivos óxidos de metal alcalino M₂O e óxidos de metal alcalino-terroso MO, preferivelmente de 0,2 a 1,5 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,3 a 1,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,4 a 0,8 g/16,4 cm³, mais
20 preferivelmente de 0,45 a 0,6 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 0,5 a 0,55 g/16,4 cm³.

Dentro do significado da presente invenção, salvo indicação em contrário, o termo “material de armazenagem de óxido de nitrogênio” e em especial “um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio”
25 preferivelmente refere-se ao material de armazenagem de óxido de nitrogênio e aos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio, respectivamente, sendo que dito material ou ditos materiais contém (contêm) um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos de acordo com as modalidades e modalidades preferidas de

dito(s) material de armazenagem de óxido de nitrogênio ou um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio como definidas na presente invenção.

Como o substrato, qualquer material pode ser usado desde que ele possa suportar as camadas do catalisador e que ele seja resistente às condições que prevalecem durante o processo de tratamento de gás de escape. O substrato de acordo com a presente invenção pode ser de qualquer forma concebível, desde que ele permita o contato de fluido com pelo menos uma porção das camadas presentes sobre o mesmo. Preferivelmente, o substrato é um monólito, sendo que mais preferivelmente o monólito é um monólito de fluxo direto. Substratos adequados incluem qualquer um daqueles materiais tipicamente usados para preparar catalisadores, e habitualmente compreenderão uma estrutura faviforme de metal ou cerâmica. Consequentemente, o substrato monolítico contém passagens de fluxo de gás paralelas, finas se estendendo de uma face de entrada para uma face de saída do substrato, de tal modo que as passagens estejam abertas para fluxo de fluido (chamados de substratos faviformes de fluxo direto). As passagens, que são de caminhos essencialmente retilíneos desde a sua entrada de fluido até a sua saída de fluido, são definidas por paredes sobre as quais as camadas estão posicionadas, de modo que os gases fluindo através das passagens contatem o material catalítico. As passagens de fluxo do substrato monolítico são canais de parede fina, que podem ser de qualquer tamanho e forma de seção transversal tais como trapezoidal, retangular, quadrada, sinusoidal, hexagonal, oval, ou circular. Tais estruturas podem conter até 900 aberturas de entrada de gás (i.e., células) por 6,5 centímetros quadrados de seção transversal, sendo que de acordo com a presente invenção as estruturas preferivelmente têm de 50 a 600 aberturas por 6,5 centímetros quadrados, mais preferivelmente de 300 a 500, e ainda mais preferivelmente de 350 a 400.

Assim, de acordo com uma modalidade preferida da presente

invenção, o catalisador contém um substrato que é um monólito, preferivelmente um monólito de fluxo direto, mais preferivelmente um monólito de fluxo direto tendo uma estrutura faviforme.

Em geral, o substrato pode ser feito de materiais comumente conhecidos na técnica. Para este propósito, materiais porosos são preferivelmente usados como o material de substrato, especialmente materiais cerâmicos ou semelhantes à cerâmica tais como cordierita, α -alumina, um aluminossilicato, cordierita-alumina, carbetos de silício, titanato de alumínio, nitreto de silício, zircônia, mullita, zircão, zircão mullita, silicato de zircônio, sillimanita, um silicato de magnésio, petalita, 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 também pode ser formado de materiais compósitos de fibra-cerâmica. De acordo com a presente invenção, o substrato é preferivelmente formado de cordierita, carbetos de silício, e/ou de titanato de alumínio. Em geral, são preferidos materiais que são capazes de aguentar as temperaturas altas às quais um catalisador é exposto, especialmente quando usado no tratamento de gás de escape automotivo. Ademais, será entendido que o carregamento da composição catalítica sobre um substrato de fluxo de parede dependerá das propriedades do substrato tais como porosidade e espessura da parede.

Os substratos úteis para os catalisadores de modalidades da presente invenção também podem ser de natureza metálica e serem compostos de um ou mais metais ou de uma ou mais ligas metálicas. Os substratos metálicos podem ser utilizados em várias formas tais como chapa corrugada ou forma monolítica. Suportes metálicos adequados incluem os metais e as 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 compreender 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 ou os substratos de metal pode(m) estar oxidada(os) em temperaturas altas, e.g., 1.000°C e mais alto, para melhorar a resistência à corrosão das ligas pela formação de uma camada de óxido sobre as superfícies dos substratos. Tal oxidação induzida por temperatura alta pode intensificar a aderência subsequente das composições no substrato.

De acordo com a presente invenção, as primeira e segunda camadas contêm um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC). Em princípio, qualquer material de componente de armazenagem de oxigênio pode ser usado, desde que ele possa reversivelmente armazenar oxigênio. Preferivelmente, dito material de componente de armazenagem de oxigênio compreende um ou mais compostos selecionados do grupo consistindo de zircônia, céria, lantana, praseodímia, neodímia, e suas misturas, sendo que os um ou mais materiais de OSC preferivelmente compreendem céria e/ou zircônia. De acordo com modalidades especialmente preferidas, o material de OSC compreende um óxido misto e/ou compósito de céria-zircônia.

Dentro do significado da presente invenção, valores expressados em % geralmente se referem à % em peso salvo indicação em contrário. Ademais, o termo “compreendendo” como utilizado na presente invenção geralmente indica que um componente está contido em um componente específico, sem contudo excluir a presença de outros materiais ou compostos em dito componente. De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, contudo, o termo “compreendendo” é usado no sentido de

“consistindo de”, de tal modo que a presença de outros componentes diferentes daqueles especificamente designados seja excluída.

De acordo com a presente invenção, os um ou mais materiais de OSC compreendidos nas primeira e segunda camadas do revestimento de catalisador podem ser iguais ou diferentes um do outro. De acordo com modalidades preferidas, ambas as primeira e segunda camadas contêm um ou mais materiais de OSC compreendendo um óxido misto e/ou composto de céria-zircônia, sendo que mais preferivelmente o óxido misto e/ou composto de céria-zircônia contém de 30 a 85% em peso de CeO_2 , preferivelmente de 35 a 70% em peso, mais preferivelmente de 40 a 55% em peso, e ainda mais preferivelmente de 43 a 47% em peso de céria. De acordo com uma modalidade especialmente preferida, a segunda camada compreende composto de céria-zircônia e/ou óxido misto contendo de 10 a 39% em peso de CeO_2 , preferivelmente de 15 a 34% em peso, mais preferivelmente de 20 a 32% em peso, e ainda mais preferivelmente de 25 a 30% em peso de céria. Em princípio, qualquer carregamento possível dos um ou mais materiais de OSC pode ser escolhido no catalisador, desde que seja proporcionado um nível suficiente de armazenagem de oxigênio, e que a capacidade de armazenagem de oxigênio do catalisador não interfira com sua capacidade para proporcionar um nível alto de formação de NH_3 e oxidação de HC. Em geral, o carregamento total dos um ou mais materiais de OSC contidos no catalisador pode variar de 0,1 a 5,0 g/16,4 cm^3 , preferivelmente de 0,5 a 3,0 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 0,7 a 2,0 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 0,8 a 1,5 g/16,4 cm^3 , e ainda mais preferivelmente de 0,9 a 1,4 g/16,4 cm^3 . De acordo com a presente invenção, o carregamento dos um ou mais materiais de OSC especificamente contidos na primeira camada pode variar de 0,05 a 3,0 g/16,4 cm^3 , preferivelmente de 0,10 a 2,0 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 0,50 a 1,5 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 0,80 a 1,0 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 0,85 a 0,90 g/16,4 cm^3 , e ainda mais

preferivelmente de 0,87 a 0,89 g/16,4 cm³. Adicionalmente ou alternativamente, o carregamento dos um ou mais materiais de OSC especificamente contidos na segunda camada pode variar de 0,001 a 0,50 g/16,4 cm³, preferivelmente de 0,005 a 0,10 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,010 a 0,050 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,020 a 0,035 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 0,025 a 0,030 g/16,4 cm³. De acordo com outras modalidades preferidas, o carregamento dos um ou mais materiais de OSC especificamente contidos na segunda camada pode variar de 0,01 a 5,0 g/16,4 cm³, preferivelmente de 0,05 a 2,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,10 a 1,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,30 a 0,80 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,40 a 0,60 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 0,45 a 0,55 g/16,4 cm³.

De acordo com a presente invenção, a primeira camada no revestimento de catalisador compreende Pd e Rh. Ademais, a segunda camada no revestimento de catalisador compreende Pt e/ou Pd, preferivelmente Pt e Pd. Em princípio, qualquer carregamento concebível destes metais do grupo da platina pode estar contido no revestimento de catalisador e, preferivelmente, nas primeira e segunda camadas contidas no mesmo. Assim, o catalisador pode compreender Pd em um carregamento de 20 a 200 g/28,3 dm³ (1 pé³), preferivelmente de 50 a 150 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 80 a 110 g/28,3 dm³, e ainda mais preferivelmente de 90 a 100 g/28,3 dm³. Adicionalmente ou alternativamente, o catalisador pode compreender Pt em um carregamento de 0,5 a 50 g/28,3 dm³, preferível de 1 a 30 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 2 a 20 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 3 a 15 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 5 a 10 g/28,3 dm³, e ainda mais preferivelmente de 7 a 9 g/28,3 dm³. Adicionalmente ou alternativamente, o catalisador pode compreender Rh em um carregamento de 0,1 a 10 g/28,3 dm³, preferível de 0,5 a 5 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 0,75 a 4 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 1,0 a 3,5 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de

1,25 a 3 g/28,3 dm³, e ainda mais preferivelmente de 1,5 a 2,5 g/28,3 dm³.

Em geral, o carregamento com estes metais do grupo da platina refere-se ao teor deles no catalisador, sendo que estes metais do grupo da platina estão preferivelmente contidos no revestimento de catalisador, e
5 mais preferivelmente nas primeira e segunda camadas contidas em dito revestimento, ao cujo teor os carregamentos preferivelmente se referem, respectivamente. De acordo com modalidades preferidas da presente invenção nas quais Pd está compreendido na segunda camada, preferivelmente em adição à Pt, o carregamento de Pd em dita camada pode variar de 0,1 a 150
10 g/28,3 dm³, preferivelmente de 0,5 a 100 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 1 a 50 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 5 a 20 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 7 a 15 g/28,3 dm³, e ainda mais preferivelmente de 9 a 10 g/28,3 dm³. Adicionalmente ou alternativamente, o carregamento de Pd em dita primeira camada pode variar de 1 a 250 g/28,3 dm³, preferivelmente de 5
15 a 200 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 10 a 150 g/28,3 dm³, mais preferivelmente de 50 a 100 g/28,3 dm³, e ainda mais preferivelmente 85 a 90 g/28,3 dm³.

De acordo com a presente invenção, geralmente não há restrição com respeito à presença de outros metais do grupo da platina no
20 catalisador, desde que ditos metais não suprimam a capacidade do catalisador para tratar gás de escape e em especial para proporcionar um nível alto de ambas oxidação de HC e atividade de formação de NH₃. Dentro do significado da presente invenção, salvo explicitamente indicado ao contrário, o termo “metais do grupo da platina” refere-se aos elementos Ru, Rh, Pd, Os,
25 Ir, e Pt.

De acordo com modalidades específicas da presente invenção, é preferido que a primeira camada compreenda menos do que 500 ppm de Pt, e mais preferivelmente menos do que 500 ppm de outro metal do grupo da platina além de Rh e Pd. De acordo com ditas modalidades preferidas, é mais

preferido que a primeira camada contenha menos do que 50 ppm do mesmo, mais preferivelmente menos do que 10 ppm, mais preferivelmente menos do que 1 ppm, e ainda mais preferivelmente menos do que 0,1 ppm do mesmo. Adicionalmente ou alternativamente, é preferido de acordo com a presente invenção que a segunda camada compreenda menos do que 500 ppm de Rh, e mais preferivelmente menos do que 500 ppm de outro metal do grupo da platina além de Pt e/ou Pd, e ainda mais preferivelmente menos do que 500 ppm de outro metal do grupo da platina além de Pt e Pd. De novo, de acordo com ditas modalidades preferidas, é mais preferido que a primeira camada
5
10
contenha menos do que 50 ppm do mesmo, mais preferivelmente menos do que 10 ppm, mais preferivelmente menos do que 1 ppm, e ainda mais preferivelmente menos do que 0,1 ppm do mesmo.

Em geral, de acordo com a presente invenção, em modalidades do catalisador compreendendo ambos Pt e Pd, não há restrição específica à
15
proporção em peso de Pt para Pd contidos no mesmo. É observado que, salvo especificado ao contrário, proporções de elementos e/ou compostos de acordo com a presente invenção geralmente se referem às suas proporções em peso. Assim, a proporção em peso de Pt: Pd no catalisador pode variar em qualquer valor de 1:100 a 10:1, mais preferivelmente de 1:70 a 5:1, mais
20
preferivelmente de 1:50 a 2:1, mais preferivelmente de 1:30 a 1:1, mais preferivelmente de 1:20 a 1:2, mais preferivelmente de 1:15 a 1:5, e ainda mais preferivelmente de 1:13 a 1:10.

Em geral, os componentes metal do grupo da platina do catalisador, e em especial Pt, Pd, e Rh podem estar contidos no mesmo em
25
qualquer forma e modo adequada(o), desde que o catalisador exiba um nível alto de oxidação de HC e atividade de formação de NH_3 no tratamento de gás de escape. Assim, os componentes metal do grupo da platina podem estar contidos no mesmo como tais e/ou podem estar suportados sobre um ou mais dos componentes de catalisador, preferivelmente sobre um ou mais dos outros

componentes contidos nas primeira e segunda camadas do revestimento de catalisador. Os componentes metal do grupo da platina, por conseguinte podem pelo menos em parte ou inteiramente estar suportados em qualquer um dos um ou mais materiais de suporte particulados, dos um ou mais materiais de OSC, e/ou sobre um ou mais dos materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio. É aqui observado, que o termo “óxido de nitrogênio” como usado na presente invenção geralmente se refere aos compostos binários de nitrogênio e oxigênio, e preferivelmente aos NO, NO₂, e N₂O, e ainda mais preferivelmente aos NO e NO₂. Ademais, dentro do significado da presente invenção, o termo “NO_x” refere-se aos compostos NO e NO₂.

Em modalidades preferidas do catalisador de acordo com a presente invenção, os metais do grupo da platina e em especial Pt, Pd, e/ou Rh estão pelo menos em parte e preferivelmente inteiramente suportados sobre um ou mais materiais de suporte particulados. Em modalidades nas quais mais do que um metal do grupo da platina e em especial Pd e Rh estão ambos contidos na primeira camada do revestimento de catalisador, ditos metais do grupo da platina estão preferivelmente pelo menos em parte suportados sobre materiais de suporte particulados, sendo que mais preferivelmente os metais do grupo da platina estão separadamente suportados sobre os um ou mais materiais de suporte particulados e/ou sobre um ou mais outros componentes contidos na primeira e/ou segunda camada.

Assim de acordo com modalidades preferidas da presente invenção, Pd e Rh compreendidos na primeira camada estão pelo menos em parte suportados sobre materiais de suporte particulados separados, e preferivelmente, sendo que Pd e Rh estão suportados sobre materiais de suporte particulados separados.

Em geral, qualquer material de suporte particulado concebível pode estar contido no catalisador, desde que ele possa aguentar as condições encontradas em processos de tratamento de gás de escape, e que ele possa

adequadamente suportar um ou mais outros componentes de catalisador e em especial um ou mais metais do grupo da platina, preferivelmente Pd e/ou Pt. De acordo com modalidades preferidas, o material de suporte particulado compreende um ou mais óxidos e mais preferivelmente um ou mais óxidos de metal. Preferivelmente, suportes de óxido refratário de metal de área superficial alta tais como materiais de suporte de alumina, também chamados de “gama-alumina” ou “alumina ativada”, são usados. Ditos materiais tipicamente exibem uma área superficial BET variando de 60 a 200 m²/g ou mais alta. Tal alumina ativada é habitualmente uma mistura das fases gama e delta de alumina, mas também pode conter quantidades substanciais de fases eta, capa e teta de alumina. Óxidos de metal refratários diferentes de alumina ativa podem ser usados como um suporte para pelo menos alguns dos componentes catalíticos. Por exemplo, céria, zircônia, alfa-alumina mássicas e outros materiais são conhecidos para tal uso. Embora muitos destes materiais sofram da desvantagem de terem uma área superficial BET consideravelmente mais baixa do que a da alumina ativada, esta desvantagem tende a ser compensada por uma durabilidade maior do catalisador resultante. “Área superficial BET” tem seu significado habitual referindo-se ao método de Brunauer, Emmett, Teller para determinar a área superficial por adsorção de N₂. Diâmetro de poro e volume de poro também podem ser determinados usando adsorção de N₂ do tipo BET. Preferivelmente, a alumina ativa tem uma área superficial específica compreendida dentro da faixa de 60 a 350 m²/g, e tipicamente 90 a 250 m²/g.

De acordo com modalidades preferidas da presente invenção, o óxido de metal, e em especial as partículas de suporte de óxido de metal, preferivelmente contidas nos um ou mais materiais de suporte particulados preferivelmente compreende pelo menos um composto selecionado do grupo consistindo de alumina, titânia, titânia-alumina, zircônia-alumina, bária-alumina, céria-alumina, bária-céria-alumina, lantana-alumina, lantana-

zircônia-alumina, titânia-zircônia, e suas misturas. É mais preferido que o pelo menos um composto seja selecionado do grupo consistindo de alumina, zircônia-alumina, lantana-alumina, lantana-zircônia-alumina, e suas misturas, mais preferivelmente do grupo consistindo de zircônia-alumina, lantana-
5 alumina, lantana-zircônia-alumina, e suas misturas, sendo que ainda mais preferivelmente os um ou mais materiais de suporte particulados compreendem lantana-alumina e/ou zircônia-alumina.

De acordo com modalidades especialmente preferidas os um ou mais óxidos de metal, e em especial as partículas de suporte de óxido de
10 metal compreendidas nos um ou mais materiais de suporte particulados, estão dopados(as) com um ou mais compostos. Assim, o óxido de metal e preferivelmente alumina pode estar preferivelmente dopado(a) com um ou mais compostos, preferivelmente com lantânio e/ou zircônio. Em ditas modalidades, não há restrição específica sobre a quantidade dos um ou mais
15 compostos com os quais as partículas de óxido de metal estão dopadas. Assim, o óxido de metal e preferivelmente alumina pode estar dopado(a) com 30% ou menos de um ou mais compostos, preferivelmente 20% ou menos, mais preferivelmente 10% ou menos, mais preferivelmente 5% ou menos, e ainda mais preferivelmente 1% ou menos. De acordo com modalidades
20 especialmente preferidas compreendendo alumina dopada com lantânio, é preferido que alumina esteja dopada com lantânio dentro da faixa de 0,5 a 25%, preferivelmente de 1 a 15%, mais preferivelmente de 2 a 10%, mais preferivelmente de 3 a 5%, e ainda mais preferivelmente de 3,5 a 4,5%. Adicionalmente ou alternativamente, de acordo com modalidades
25 especialmente preferidas compreendendo alumina dopada com zircônia, é preferido que alumina esteja dopada com zircônia dentro da faixa de 0,5 a 50%, preferivelmente de 1 a 40%, mais preferivelmente de 5 a 30%, mais preferivelmente de 15 a 25%, e ainda mais preferivelmente de 18 a 22%. Especialmente preferidas são as modalidades compreendendo alumina dopada

com lantana e alumina dopada com zircônia, sendo que a alumina está dopada com zircônia dentro da faixa de %, e sendo que a outra alumina está dopada com lantânio dentro da faixa de %. De acordo com suas modalidades especialmente preferidas, a primeira camada compreende alumina dopada com lantânio e a segunda camada compreende alumina dopada com zircônia como um material de suporte particulado respectivo.

Em geral, o catalisador pode compreender qualquer quantidade adequada dos um ou mais materiais de suporte particulados, desde que as características técnicas do catalisador possam ser proporcionadas, especialmente com respeito a um nível alto de oxidação de HC e atividade de formação de NH_3 . Assim, o carregamento do catalisador com um ou mais materiais de suporte particulados pode variar de 0,5 a 20 g/16,4 cm^3 , preferivelmente de 1 a 10 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 1,5 a 5 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 2 a 3 g/16,4 cm^3 , e ainda mais preferivelmente de 2,2 a 2,7 g/16,4 cm^3 . De acordo com suas modalidades preferidas, o carregamento dos um ou mais materiais de suporte particulados na primeira camada do revestimento de catalisador varia de 0,05 a 10 g/16,4 cm^3 , preferivelmente de 0,1 a 5 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 0,5 a 2 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 1,0 a 1,5 g/16,4 cm^3 , e ainda mais preferivelmente de 1,1 a 1,3 g/16,4 cm^3 . Adicionalmente ou alternativamente, o carregamento dos um ou mais materiais de suporte particulados na segunda camada preferivelmente varia de 0,05 a 10 g/16,4 cm^3 , preferivelmente de 0,1 a 5 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 0,5 a 2 g/16,4 cm^3 , e ainda mais preferivelmente de 1,0 a 1,5 g/16,4 cm^3 .

Na presente invenção, as primeira e segunda camadas do revestimento de catalisador compreendem um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos. Em princípio qualquer elemento ou combinação de elementos selecionados do

grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos pode estar contido(a) no catalisador de acordo com a presente invenção, desde que os efeitos técnicos da presente invenção e em especial o nível alto de oxidação de HC e atividade de formação de NH_3 seja proporcionado pelo catalisador. De acordo com a

5 presente invenção, os um ou mais metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos contidos no material de armazenagem de óxido de nitrogênio são preferivelmente selecionados do grupo consistindo de Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, e Ba, e mais preferivelmente do grupo consistindo de K, Mg, Sr, e Ba. De acordo com modalidades especialmente preferidas, os um ou mais metais

10 alcalinos e/ou alcalino-terrosos são selecionados do grupo consistindo de K, Mg, e Ba, sendo que mais preferivelmente os um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio compreendem Mg e/ou Ba, ainda mais preferivelmente Ba.

Em geral, os um ou mais metais alcalinos e/ou alcalino-

15 terrosos contidos no material de armazenagem de óxido de nitrogênio podem estar contidos em qualquer forma adequada, desde que o catalisador seja capaz de reversivelmente fixar óxido de nitrogênio. Preferivelmente, os um ou mais metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos estão contidos como seus respectivos óxidos e/ou como seus respectivos carbonatos. De acordo com

20 uma modalidade especialmente preferida, os um ou mais metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos estão pelo menos parcialmente contidos, e preferivelmente inteiramente contidos, como seus respectivos carbonatos.

Em relação ao material de armazenagem de óxido de nitrogênio compreendido nas primeira e segunda camadas do revestimento de

25 catalisador, qualquer elemento ou composto concebível também pode ser usado em adição aos ditos um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, desde que dito elemento ou composto seja capaz de reversivelmente fixar óxido de nitrogênio. Especialmente o material de armazenagem de óxido de nitrogênio é escolhido de tal modo que

ele seja capaz de ligar óxido de nitrogênio em temperaturas mais baixas e subsequentemente liberá-lo em temperaturas mais altas, especialmente em temperaturas nas quais sua conversão catalítica efetiva pode ser alcançada. Mais especificamente, temperaturas mais baixas como usadas no presente contexto referem-se àquelas encontradas em purificação de gás de escape automotivo durante as condições de partida fria, antes da qual o motor está no máximo na temperatura ambiente. Temperaturas mais altas, por outro lado, referem-se àquelas temperaturas encontradas quando o sistema de gás de escape tem alcançado uma temperatura na qual ele é totalmente operativo com respeito ao tratamento de gás de escape, especialmente com respeito à eficiência de conversão de emissões de óxido de nitrogênio.

Dentro do significado da presente invenção, é observado que o termo “conversão” é usado no sentido de que ele inclui ambas a conversão química de emissões para outros compostos, bem como a captura de emissões por ligação química e/ou adsorção em um material de captura apropriado. Isto aplica-se especialmente aos períodos de partida fria no tratamento de gás de escape automotivo, porque a captura efetiva de emissões idealmente tem o efeito de temporariamente armazená-las até a sua conversão eficiente possa ser realizada nas fases mais quentes de tratamento de gás de escape. “Emissões” como usada no contexto da presente invenção preferivelmente refere-se às emissões de gás de escape, mais preferivelmente às emissões de gás de escape compreendendo NO_x , CO, e hidrocarbonetos, e ainda mais preferivelmente aos NO_x , CO, e hidrocarbonetos compreendidos em gás de escape automotivo.

De acordo com a presente invenção, são preferidos materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio que em adição aos um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos adicionalmente compreendem pelo menos um composto de metal selecionado do grupo de compostos de metal de terra rara, e em especial os seus

respectivos óxidos, preferivelmente do grupo consistindo de Ce, La, Pr, Nd, e suas misturas, sendo que o outro elemento adicionalmente compreendido nos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio é preferivelmente Ce, preferivelmente como céria.

5 Em princípio, qualquer carregamento concebível do material de armazenagem de óxido de nitrogênio pode ser escolhido, desde que uma quantidade suficiente de óxido de nitrogênio possa ser armazenada, e que a função dos componentes restantes compreendidos no catalisador de armazenagem de NO_x não seja prejudicada. Em geral, o carregamento do
10 carregamento total do material de armazenagem de óxido de nitrogênio no catalisador pode variar de 0,2 a 5,0 g/16,4 cm³, preferivelmente de 0,5 a 3,5 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 1,0 a 2,5 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 1,2 a 2,0 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 1,3 a 1,8 g/16,4 cm³. De acordo com suas modalidades preferidas, o carregamento
15 do material de armazenagem de óxido de nitrogênio na primeira camada varia de 0,1 a 5,0 g/16,4 cm³, preferivelmente de 0,2 a 3,5 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,5 a 2,5 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 1,0 a 2,0 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 1,2 a 1,4 g/16,4 cm³. Adicionalmente ou alternativamente, o carregamento do material de
20 armazenagem de óxido de nitrogênio na segunda camada preferivelmente varia de 0,05 a 3,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,1 a 1,5 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,5 a 1,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,2 a 0,7 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 0,45 a 0,55 g/16,4 cm³.

 Com respeito às modalidades especialmente preferidas da
25 presente invenção nas quais Ba está compreendido nos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio, Ba está preferivelmente contido no catalisador em uma quantidade variando de 0,18 a 5 g/16,4 cm³ calculada como BaO, mais preferivelmente de 0,20 a 2 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,30 a 1 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,40 a 0,70

g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 0,50 a 0,55 g/16,4 cm³ calculada como BaO.

De acordo com a presente invenção, também é especialmente preferido que a segunda camada contenha menos do que 500 ppm de Ba, sendo que mais preferivelmente, a segunda camada contenha menos do que 50 ppm de Ba, mais preferivelmente menos do que 10 ppm, mais preferivelmente menos do que 1 ppm, e ainda mais preferivelmente menos do que 0,1 ppm de Ba. De acordo com modalidades que são mais preferidas a segunda camada contém menos do que 500 ppm de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, preferivelmente de metais alcalino-terrosos, sendo que mais preferivelmente, a segunda camada contém menos do que 50 ppm do mesmo, mais preferivelmente menos do que 10 ppm, mais preferivelmente menos do que 1 ppm, e ainda mais preferivelmente menos do que 0,1 ppm do mesmo. De acordo com outras modalidades da presente invenção que são preferidas, a segunda camada contém menos do que 500 ppm de material de armazenagem de óxido de nitrogênio, preferivelmente menos do que 50 ppm, mais preferivelmente menos do que 10 ppm, mais preferivelmente menos do que 1 ppm, e ainda mais preferivelmente menos do que 0,1 ppm.

Na presente invenção, o revestimento de catalisador e em especial as primeira e segunda camadas contidas no mesmo pode ser obtido em qualquer maneira concebível, desde que os efeitos técnicos da presente invenção possam ser alcançados, especialmente com respeito aos níveis altos de oxidação de HC e atividade de formação de NH₃. É contudo preferido que as primeira e segunda camadas, e preferivelmente que o revestimento de catalisador contendo ditas camadas, esteja contido no catalisador como uma camada de composição de revestimento reativo. Como aqui usado, o termo “composição de revestimento reativo” tem seu significado habitual na técnica de um revestimento aderente, fino de um material catalítico ou de outro material aplicado em um material de suporte de substrato, tal como um

membro de suporte do tipo faviforme, que é preferivelmente suficientemente poroso para permitir a passagem através do mesmo da corrente de gás sendo tratada.

Ademais, de acordo com a presente invenção, uma ou mais
5 outras camadas podem estar compreendidas no revestimento de catalisador em adição as primeira e segunda camadas. De acordo com modalidades especialmente preferidas da presente invenção, a própria primeira camada compreende duas ou mais camadas separadas, sendo que mais preferivelmente duas camadas separadas estão compreendidas na mesma.
10 Ditas camadas podem ter a mesma composição química, especialmente com respeito aos Pd e Rh contidos na mesma, bem como com respeito aos um ou mais materiais de suporte particulados, aos um ou mais materiais de OSC, e aos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio respectivamente contidos em ditas duas ou mais camadas separadas contidas
15 na primeira camada do catalisador da invenção ou, alternativamente, podem diferir em um ou mais de ditos componentes respectivamente contidos em ditas duas ou mais camadas separadas. Especialmente, dentro do significado da presente invenção, duas ou mais camadas separadas compreendidas na primeira camada do catalisador referem-se às camadas separadas que são posicionadas uma
20 sobre a outra, e sendo que a respectiva composição química de ditas camadas individuais é uma composição química de acordo com as modalidades e modalidades preferidas da primeira camada do catalisador da invenção.

Assim de acordo com modalidades preferidas do catalisador da presente invenção, a primeira camada compreende duas ou mais camadas
25 separadas, ditas camadas separadas estando posicionadas uma sobre a outra.

De acordo com modalidades especialmente preferidas da presente invenção, a primeira camada compreende:

(a') uma camada contendo Pd; e

(a'') uma camada contendo Rh;

as camadas (a') e (a'') adicionalmente compreendendo cada uma:

um ou mais materiais de suporte particulados, sendo que preferivelmente pelo menos parte do metal do grupo da platina está suportado sobre os um ou mais materiais de suporte particulados; um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC); e um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e sendo que preferivelmente a camada (a') está posicionada sobre o substrato, e a camada (a'') está posicionada sobre a camada (a').

Em relação aos componentes individuais de camada (a') e (a''), e em especial em relação aos um ou mais materiais de suporte particulados, os um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), e os um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contidos na mesma, o mesmo se aplica correspondentemente com respeito aos componentes das modalidades e modalidades preferidas da primeira camada do catalisador, bem como com respeito às modalidades e modalidades preferidas do catalisador da invenção em geral como precedentemente divulgado e definido.

De acordo com modalidades específicas da presente invenção, é preferido que a camada (a') compreenda menos do que 500 ppm de Pt e/ou Rh, preferivelmente Pt e Rh, e preferivelmente menos do que 500 ppm de outro metal do grupo da platina além de Pd. De acordo com ditas modalidades preferidas, é mais preferido que a primeira camada contenha menos do que 50 ppm do mesmo, mais preferivelmente menos do que 10 ppm, mais preferivelmente menos do que 1 ppm, e ainda mais preferivelmente menos do que 0,1 ppm do mesmo. Adicionalmente ou alternativamente, é preferido de acordo com a presente invenção que a camada (a'') compreenda menos do que 500 ppm de Pt e/ou Pd, preferivelmente Pt e Pd, e preferivelmente menos do que 500 ppm de outro metal do grupo da platina além de Rh. De novo, de

acordo com ditas modalidades preferidas, é mais preferido que a primeira camada contenha menos do que 50 ppm do mesmo, mais preferivelmente menos do que 10 ppm, mais preferivelmente menos do que 1 ppm, e ainda mais preferivelmente menos do que 0,1 ppm do mesmo.

5 Assim, são mais preferidas modalidades de acordo com a presente invenção, nas quais a camada (a') compreende menos do que 500 ppm de Pt e/ou Rh, preferivelmente Pt e Rh, e preferivelmente menos do que 500 ppm de outro metal do grupo da platina além de Pd, e/ou, preferivelmente e,

10 sendo que a camada (a'') compreende menos do que 500 ppm de Pt e/ou Pd, preferivelmente Pt e Pd, e preferivelmente menos do que 500 ppm de outro metal do grupo da platina além de Rh e/ou, preferivelmente e,

sendo que a segunda camada compreende menos do que 500 ppm de Rh, mais preferivelmente menos do que 500 ppm de outro metal do grupo da platina além de Pt e/ou Pd, preferivelmente Pt e Pd.

Ademais, de acordo com outras modalidades preferidas, os um ou mais materiais de OSC compreendidos em camada (a') e (a'') da primeira camada podem ser iguais ou mutuamente diferentes. De acordo com modalidades especialmente preferidas, ambas as camadas (a') e (a'') contêm um ou mais materiais de OSC compreendendo um óxido misto e/ou composto de céria-zircônia, sendo que mais preferivelmente camada (a') contém um ou mais materiais de OSC compreendendo um composto de a céria-zircônia e/ou óxido misto contendo 30 a 85% em peso de CeO_2 , preferivelmente com 35 a 70% em peso, mais preferivelmente com 40 a 55% em peso, e ainda mais preferivelmente com 43 a 47% em peso de céria. Adicionalmente ou alternativamente, camada (a'') preferivelmente contém um ou mais materiais de OSC compreendendo um óxido misto e/ou composto de céria-zircônia contendo 10 a 39% em peso de CeO_2 , preferivelmente com 15 a 34% em peso, mais preferivelmente com 20 a 32% em peso, e ainda mais

preferivelmente com 25 a 30% em peso de céria.

Assim, são mais preferidas modalidades do catalisador da invenção, nas quais o compósito de céria-zircônia o compreendido em camada (a') é um compósito de céria-zircônia com 30 a 85% em peso de CeO₂, preferivelmente com 35 a 70% em peso, mais preferivelmente com 40 a 55% em peso, e ainda mais preferivelmente com 43 a 47% em peso de CeO₂, e/ou, preferivelmente e,

sendo que o compósito de céria-zircônia compreendido em camada (a'') e/ou na segunda camada, preferivelmente em ambas na camada (a'') e na segunda camada, é um compósito de céria-zircônia com 10 a 39% em peso de CeO₂, preferivelmente com 15 a 34% em peso, mais preferivelmente com 20 a 32% em peso, e ainda mais preferivelmente com 25 a 30% em peso.

Em princípio, qualquer carregamento possível dos um ou mais materiais de OSC pode ser escolhido nas camadas (a') e (a''), desde que seja proporcionado um nível suficiente de armazenagem de oxigênio, e que a capacidade de armazenagem de oxigênio do catalisador não interfira com sua capacidade para proporcionar um nível alto de formação de NH₃ e oxidação de HC. De acordo com a presente invenção, o carregamento dos um ou mais materiais de OSC especificamente contidos em camada (a') pode variar de 0,01 a 5,0 g/16,4 cm³, preferivelmente de 0,05 a 3,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,1 a 1,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,2 a 0,5 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 0,25 a 0,35 g/16,4 cm³. Adicionalmente ou alternativamente, o carregamento dos um ou mais materiais de OSC especificamente contidos em camada (a'') pode variar de 0,01 a 7,0 g/16,4 cm³, preferivelmente de 0,05 a 5,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,10 a 2,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,30 a 1,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,40 a 0,70 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 0,45 a 0,55 g/16,4 cm³.

De acordo com modalidades especialmente preferidas da presente invenção, camada (a') contém 50% em peso ou mais dos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio, preferivelmente 70% em peso ou mais, mais preferivelmente 80% em peso ou mais, mais preferivelmente 90% em peso ou mais, mais preferivelmente 95% em peso ou mais, mais preferivelmente 98% em peso ou mais, mais preferivelmente 99% em peso ou mais, mais preferivelmente 99,9% em peso ou mais, e ainda mais preferivelmente sendo que 99,99% em peso dos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio do revestimento de catalisador estão contidos em sua camada (a').

O revestimento de catalisador e em especial as primeira e segunda camadas contidas no mesmo podem adicionalmente compreender aditivos comumente usados na técnica para obter revestimentos de catalisador tais como um ou mais promotores, um ou mais estabilizadores, ou um ou mais aglutinantes. De acordo com modalidades preferidas, o revestimento de catalisador compreende um ou mais aglutinantes, sendo que o aglutinante preferivelmente compreende óxi-hidrato de alumínio, preferivelmente em forma nanoparticulada, e ainda mais preferivelmente sendo que o aglutinante compreende boehmita.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o catalisador está compreendido em um sistema de tratamento de gás de escape. Especialmente, o sistema de tratamento de acordo com a presente invenção compreende um motor de combustão interna, um conduto de gás de escape em comunicação de fluido com o motor, sendo que o catalisador como aqui descrito está contido dentro do conduto de gás de escape. Em princípio, qualquer motor de combustão concebível pode ser usado no sistema de tratamento da presente invenção, sendo que é preferivelmente usado um motor de queima pobre tal como um motor diesel ou um motor à gasolina de queima pobre, mais preferivelmente um motor à

gasolina de queima pobre, e ainda mais preferivelmente um motor à gasolina de injeção direta.

Assim, a presente invenção também se refere a um sistema de tratamento de gás de escape compreendendo um motor de combustão interna e um conduto de gás de escape em comunicação de fluido com o motor de combustão interna, sendo que o catalisador está presente no conduto de gás de escape, sendo que o motor de combustão interna é preferivelmente um motor à gasolina, e mais preferivelmente um motor à gasolina de injeção direta.

De acordo com modalidades especialmente preferidas, o sistema de tratamento de gás de escape no qual o catalisador está compreendido contém um ou mais outros componentes. Especialmente o sistema de tratamento de gás de escape preferivelmente adicionalmente contém um catalisador de redução catalítica seletiva(SCR) que está localizado dentro do conduto de gás de escape, o catalisador de SCR preferivelmente estando localizado depois do catalisador. Mais preferivelmente, o sistema de tratamento de gás de escape não compreende adicionalmente um meio de alimentar um agente redutor para dentro do conduto de gás de escape, especialmente um meio de alimentação de um agente redutor que está localizado entre o catalisador e o catalisador de SCR. Dentro do significado da presente invenção, “agente redutor” refere-se a qualquer composto concebível que pode ser usado naquela função, desde que ele seja adequado para reduzir óxido de nitrogênio, especialmente no catalisador de SCR, sendo que dito agente redutor preferivelmente se refere à amônia e/ou ureia, e em especial à amônia.

Um componente catalisador de SCR adequado para uso no sistema de tratamento de exaustão é um que é capaz de efetivamente catalisar a redução do componente NO_x em temperaturas abaixo de 600°C , de modo que níveis adequados de NO_x possam ser tratados mesmo sob condições de carga baixa que tipicamente estão associadas com temperaturas de exaustão

mais baixas. Preferivelmente, o artigo catalisador é capaz de converter pelo menos 50% do componente NO_x para N_2 , dependendo da quantidade de um redutor tal como NH_3 que é preferivelmente adicionado no sistema. Neste sentido, outro atributo desejável para a composição é que ela possua a

5 capacidade para catalisar a reação de O_2 com qualquer excesso de NH_3 para N_2 e H_2O , de modo que NH_3 não seja emitida para a atmosfera. Composições de catalisador de SCR úteis usadas no sistema de tratamento de emissão também devem ter resistência térmica às temperaturas maiores do que 650°C .

Composições de catalisador de SCR adequadas são descritas,

10 por exemplo, em US 4.961.917 e US 5.516.497. Composições adequadas incluem um ou ambos de um promotor de ferro e um promotor de cobre presentes em uma zeólita em uma quantidade de cerca de 0,1 a 30 por cento em peso, preferivelmente de cerca de 1 a 5 por cento em peso, do peso total de promotor mais zeólita. Em adição à sua capacidade para catalisar a redução

15 de NO_x com NH_3 para N_2 , as composições divulgadas também podem promover a oxidação de excesso de NH_3 com O_2 , especialmente para aquelas composições tendo concentrações mais altas de promotor. De acordo com a presente invenção, é especialmente preferido usar um catalisador de SCR contendo Cu no sistema de tratamento de gás de escape no qual o catalisador

20 está preferivelmente compreendido, e mais preferivelmente um catalisador de SCR contendo Fe em adição ao Cu.

Assim, de acordo com modalidades especialmente preferidas da presente invenção, o catalisador está compreendido em um sistema de tratamento de gás de escape adicionalmente contendo um catalisador de

25 redução catalítica seletiva(SCR) no conduto de gás de escape, preferivelmente um catalisador de SCR contendo Cu, mais preferivelmente um catalisador de SCR contendo Cu e Fe, o catalisador de SCR preferivelmente estando localizado depois do catalisador.

O catalisador de acordo com a presente invenção pode ser

prontamente preparado por processos bem conhecidos na técnica. Especialmente, os vários componentes do material catalisador podem ser aplicados no substrato como misturas de um ou mais componentes em etapas sequenciais em uma maneira que será prontamente evidente para aquelas

5 pessoas experientes na técnica de manufatura de catalisador. Um método típico de manufaturar o catalisador da presente invenção é respectivamente proporcionar os um ou mais metais do grupo da platina, os um ou mais materiais de suporte particulados, os um ou mais materiais de componente de

10 armazenagem de oxigênio (OSC), e os um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio como um revestimento ou uma camada de composição de revestimento reativo sobre as paredes das passagens de fluxo de gás de um membro de suporte adequado, sendo que os respectivos componentes das primeira e segunda camadas compreendidas no revestimento de catalisador são fornecidos como duas ou mais camadas de composição de revestimento

15 reativo sobre o substrato.

De acordo com a presente invenção, os componentes das camadas de composição de revestimento reativo individuais podem ser respectivamente processadas em uma pasta fluida, preferivelmente tem uma pasta fluida aquosa. O substrato podem ser então sequencialmente imersos

20 dentro das respectivas pasta fluidas para os composição de revestimento reativos individuais, após o qual a pasta fluida em excesso é removida para obter um revestimento fino das duas ou mais pasta fluidas sobre as paredes das passagens de fluxo de gás do substrato. O substrato revestido é então seco e calcinado para obter um revestimento aderente do respectivo componente

25 nas paredes das passagens. Assim, após obter a primeira camada de composição de revestimento reativo sobre o substrato, o substrato revestido pode ser então imerso dentro de uma outra pasta fluida para formar a segunda camada de composição de revestimento reativo depositada sobre a primeira camada de composição de revestimento reativo. O substrato é então seco e/ou

calcinado, sendo que as etapas de secagem e/ou calcinação são preferivelmente realizadas após cada etapa de obter uma camada de composição de revestimento reativo sobre o substrato ou de obter uma segunda ou outra camada de composição de revestimento reativo sobre o catalisador.

Assim, a presente invenção também se refere a um método para produzir um catalisador compreendendo as etapas de:

- (i) obter um substrato;
 - (ii) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Pd, sendo que a impregnação é preferivelmente realizada por umedecimento incipiente;
 - (iii) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Rh, sendo que a impregnação é preferivelmente realizada por umedecimento incipiente;
 - (iv) unir os produtos obtidos em etapas (ii) e (iii), preferivelmente por misturação;
 - (v) adicionar um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, preferivelmente água, mais preferivelmente água destilada, no produto obtido em etapa (iv) para obter uma pasta fluida, preferivelmente por misturação da mistura resultante;
 - (vi) moer a pasta fluida obtida em etapa (v), preferivelmente para um tamanho de partícula d_{90} de 50 μm ou menor, mais preferivelmente de 30 μm ou menor, mais preferivelmente de 20 μm ou menor, e ainda mais preferivelmente de 10 μm ou menor;
 - (vii) aplicar a pasta fluida resultante de etapa (vi) sobre o substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada, preferivelmente como uma camada de composição de revestimento reativo;
-

(viii) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Pt e/ou pelo menos uma fonte de Pd, preferivelmente com ambas uma fonte de Pt e uma fonte de Pd, sendo que a impregnação é preferivelmente realizada por umedecimento incipiente;

5 (ix) adicionar um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, preferivelmente água, mais preferivelmente água destilada, no produto obtido em etapa (viii) para
10 obter uma pasta fluida, preferivelmente por misturação da mistura resultante;

 (x) moer a pasta fluida obtida em etapa (ix), preferivelmente para um tamanho de partícula d_{90} de 50 μm ou menor, mais preferivelmente de 30 μm ou menor, mais preferivelmente de 20 μm ou menor, e ainda mais preferivelmente de 10 μm ou menor;

15 (xi) aplicar a pasta fluida restante de etapa (x) sobre o substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada, preferivelmente como uma camada de composição de revestimento reativo;

 sendo que uma etapa de secagem e/ou uma etapa de calcinação é preferivelmente conduzida após a etapa (vii) e/ou a etapa (xi), mais
20 preferivelmente uma etapa de secagem seguida por uma etapa de calcinação, sendo que ainda mais preferivelmente uma etapa de secagem e/ou uma etapa de calcinação, preferivelmente uma etapa de secagem seguida por uma etapa de calcinação, é conduzida após cada uma das etapas (vii) e (xi), sendo que a
25 quantidade total de metais alcalinos e alcalino-terrosos contida nos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contidos no catalisador varia de 0,18 a 2,0 g/16,4 cm^3 calculada como os respectivos óxidos de metal alcalino M_2O e óxidos de metal alcalino-terroso MO , preferivelmente de 0,2 a 1,5 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 0,3 a 1,0 g/16,4 cm^3 , mais preferivelmente de 0,4 a 0,8 g/16,4 cm^3 , mais

preferivelmente de 0,45 a 0,6 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 0,5 a 0,55 g/16,4 cm³.

No método da presente invenção, os um ou mais materiais de suporte particulados de etapa (ii) não são iguais ao material de suporte
5 particulado usado em etapa (iii), de tal modo que de acordo com o processo da invenção, Pd e Rh não são suportados sobre os mesmos materiais de suporte particulados em ditas etapas.

De acordo com modalidades preferidas do processo da invenção, a camada de catalisador obtida em etapa (xi) contém menos do que
10 50 ppm, mais preferivelmente menos do que 10 ppm, mais preferivelmente menos do que 1 ppm, e ainda mais preferivelmente menos do que 0,1 ppm de Ba.

Dentro do significado da presente invenção, o termo “impregnado” refere-se ao resultado de um processo, sendo que uma solução
15 contendo um ou mais componentes, e em especial contendo Pt e/ou Pd, é posta dentro dos poros de um dado material de suporte, e em especial de um material de suporte específico. Em modalidades preferidas, impregnação de ditos componentes é realizada por umedecimento incipiente, sendo que, por exemplo, um volume de solução diluída contendo Pt e/ou Pd é
20 aproximadamente igual ao volume de poros dos corpos de suporte. Umedecimento incipiente geralmente ocasiona uma distribuição substancialmente uniforme da solução de um ou mais componentes em todo o sistema do suporte.

Na presente invenção é mais preferido obter camada (a')
25 compreendendo Pd e camada (a'') compreendendo Rh separadas, de tal modo que a presente invenção adicionalmente se refira a um método para produzir um catalisador compreendendo as etapas de:

(i) obter um substrato;

(ii) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados

com pelo menos uma fonte de Pd, sendo que a impregnação é preferivelmente realizada por umedecimento incipiente;

(iii) adicionar um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de 5 óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, preferivelmente água, mais preferivelmente água destilada, no produto obtido em etapa (ii) para obter uma pasta fluida, preferivelmente por misturação da mistura resultante;

(iv) moer a pasta fluida obtida em etapa (iii), preferivelmente 10 para um tamanho de partícula d_{90} de 50 μm ou menor, mais preferivelmente de 30 μm ou menor, mais preferivelmente de 20 μm ou menor, e ainda mais preferivelmente de 10 μm ou menor;

(v) aplicar a pasta fluida resultante de etapa (iv) sobre o substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada, 15 preferivelmente como uma camada de composição de revestimento reativo;

(vi) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Rh, sendo que a impregnação é preferivelmente realizada por umedecimento incipiente;

(vii) adicionar um ou mais materiais de componente de 20 armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, preferivelmente água, mais preferivelmente água destilada, no produto obtido em etapa (vi) para obter uma pasta fluida, preferivelmente por misturação da mistura resultante;

(viii) moer a pasta fluida obtida em etapa (vii), preferivelmente 25 para um tamanho de partícula d_{90} de 50 μm ou menor, mais preferivelmente de 30 μm ou menor, mais preferivelmente de 20 μm ou menor, e ainda mais preferivelmente de 10 μm ou menor;

(ix) aplicar a pasta fluida resultante de etapa (viii) sobre o

substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada preferivelmente como uma camada de composição de revestimento reativo;

(x) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Pt e/ou pelo menos uma fonte de Pd, preferivelmente com ambas uma fonte de Pt e uma fonte de Pd, sendo que a
5 impregnação é preferivelmente realizada por umedecimento incipiente;

(xi) adicionar um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, preferivelmente água, mais preferivelmente água destilada, no produto obtido em etapa (x) para obter uma pasta fluida, preferivelmente por misturação da mistura resultante;

(xii) moer a pasta fluida obtida em etapa (xi), preferivelmente para um tamanho de partícula d_{90} de 50 μm ou menor, mais preferivelmente de 30 μm ou menor, mais preferivelmente de 20 μm ou menor, e ainda mais preferivelmente de 10 μm ou menor;

(xiii) aplicar a pasta fluida resultante de etapa (xii) sobre o substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada, preferivelmente como uma camada de composição de revestimento reativo;

sendo que uma etapa de secagem e/ou uma etapa de calcinação é preferivelmente conduzida após a etapa (v) e/ou etapa (ix) e/ou etapa (xiii), mais preferivelmente uma etapa de secagem seguida por uma etapa de calcinação, sendo que ainda mais preferivelmente uma etapa de secagem e/ou uma etapa de calcinação, preferivelmente uma etapa de secagem seguida por uma etapa de calcinação, é conduzida após cada uma das etapas (v), (ix), e
25 (xiii),

sendo que a quantidade total de metais alcalinos e alcalino-terrosos contida nos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contidos no catalisador varia de 0,18 a 2,0 g/16,4 cm^3 calculada

como os respectivos óxidos de metal alcalino M_2O e óxidos de metal alcalino-terroso MO , preferivelmente de 0,2 a 1,5 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,3 a 1,0 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,4 a 0,8 g/16,4 cm³, mais preferivelmente de 0,45 a 0,6 g/16,4 cm³, e ainda mais preferivelmente de 0,5 a 0,55 g/16,4 cm³.

De acordo com modalidades preferidas de dito outro processo da invenção, a camada de catalisador obtida em etapa (xiii) preferivelmente contém menos do que 500 ppm de Ba, e mais preferivelmente menos do que 500 ppm de material de armazenagem de óxido de nitrogênio, sendo que ainda mais preferivelmente as camadas de catalisador resultantes obtidas em etapas (ix) e (xiii) preferivelmente contém menos do que 500 ppm de Ba, e mais preferivelmente menos do que 500 ppm de material de armazenagem de óxido de nitrogênio.

De acordo com outras modalidades da presente invenção que são preferidas, o catalisador é obtido ou obtenível de acordo com qualquer um dos métodos da invenção para produzir um catalisador,

e em especial, para produzir um catalisador de acordo com qualquer uma das modalidades e modalidades preferidas do catalisador de acordo com a presente invenção. Assim, de acordo com a presente invenção, o método para produzir um catalisador é preferivelmente um método para produzir um catalisador, sendo que o catalisador é um catalisador de acordo com as modalidades e modalidades preferidas da presente invenção.

Em adição a estas modalidades, a presente invenção também se refere a um método para o tratamento de uma corrente de gás contendo óxido de nitrogênio usando o catalisador da presente invenção. Mais especificamente, o método da presente invenção inclui conduzir uma corrente de gás contendo óxido de nitrogênio sobre o e/ou através do catalisador da invenção. De acordo com modalidades preferidas do método da invenção, a corrente de gás é preferivelmente uma corrente de gás de escape resultante de

um motor de combustão interna, e mais preferivelmente de um motor à gasolina, sendo que mais preferivelmente o gás de escape resulta da combustão em um motor à gasolina de queima pobre, e ainda mais preferivelmente em um motor à gasolina de injeção direta.

5 Assim, a presente invenção também se refere a um processo para o tratamento de uma corrente de gás compreendendo óxido de nitrogênio compreendendo conduzir dita corrente de gás sobre um e/ou através de um catalisador de acordo com a presente invenção, sendo que a corrente de gás é preferivelmente uma corrente de gás de escape resultante de um motor de
10 combustão interna, mais preferivelmente de um motor à gasolina, mais preferivelmente de um motor à gasolina de queima pobre, e ainda mais preferivelmente de um motor à gasolina de injeção direta. De acordo com modalidades preferidas do processo da invenção, a corrente de gás de escape periodicamente se alterna entre fases pobre e rica, e preferivelmente entre
15 valores de λ variando de 0,50 a 2,3, mais preferivelmente de 0,75 a 2,1, mais preferivelmente de 0,85 a 2,0, mais preferivelmente de 0,90 a 1,95, mais preferivelmente de 0,93 a 1,9, mais preferivelmente de 0,96 a 1,9, e ainda mais preferivelmente de 0,97 a 1,9.

Finalmente, a presente invenção também se refere ao uso do
20 catalisador da invenção como catalisador triplo, especialmente para o tratamento de gás de escape automotivo, mais preferivelmente para o tratamento de gás de escape de motor à gasolina, e ainda mais preferivelmente para o tratamento de gás de escape de um motor à gasolina de injeção direta que periodicamente se alterna entre fases pobre e rica. Especialmente é
25 preferido usar o catalisador da invenção para o tratamento de gás de escape automotivo sendo que dito gás de escape preferivelmente se alterna entre valores de λ variando de 0,50 a 2,3, mais preferivelmente de 0,75 a 2,1, mais preferivelmente de 0,85 a 2,0, mais preferivelmente de 0,90 a 1,95, mais preferivelmente de 0,93 a 1,9, mais preferivelmente de 0,96 a 1,9, e ainda

mais preferivelmente de 0,97 a 1,9.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

Fig. 1 exhibe os resultados de teste do catalisador de exemplo 2 e de exemplo comparativo 1 com respeito à atividade de formação de NH_3 , sendo que a formação de NH_3 foi medida com um espectrômetro de massas de ionização secundária (Twin MS de Villinger & Federer). Os resultados foram obtidos de teste em uma temperatura de leito de catalisador de 300°C e λ pobre de 1,9 para excursões em λ rico de 0,93, 0,96, 0,97, e 0,98, respectivamente. Os valores de “rendimento de NH_3 / %” indicam o respectivo rendimento de NH_3 em % durante operação de motor rica.

Fig. 2 exhibe os resultados de teste do catalisador de exemplo 2 e de exemplo comparativo 1 com respeito à conversão de emissões de hidrocarbonetos contidas em gás de escape automotivo usando um detetor de ionização por chama. Como para a figura 1, os resultados foram obtidos de teste em uma temperatura de leito de catalisador de 300°C e λ pobre de 1,9 para excursões em λ rico de 0,93, 0,96, 0,97, e 0,98, respectivamente. Os valores de conversão de “HC / %” indicam a percentagem dos hidrocarbonetos originalmente contidos no gás de escape automotivo que têm sido convertidos após a exaustão ter sido passada pelo catalisador de acordo com ditos exemplos.

Fig. 3 exhibe os resultados de teste do catalisador de exemplos 1 e 2 e de exemplo comparativo 2 com respeito a ambas a atividade de formação de NH_3 e a conversão de emissões de hidrocarbonetos contidas gás de escape automotivo. Os resultados foram obtidos de teste em uma temperatura de leito de catalisador de 300°C e λ pobre de 1,9. Os valores de “rendimento de NH_3 / %” indicam o rendimento respectivo de NH_3 em % durante operação de motor rica. Os valores de “HC rico %” e “HC pobre %” respectivamente indicam a percentagem dos hidrocarbonetos originalmente contidos no gás de escape automotivo que têm sido convertidos

após a exaustão ter sido passada pelo catalisador de acordo com ditos exemplos, sendo “HC pobre” indica a conversão de hidrocarbonetos durante λ pobre de 1,9 e “HC rico” indica a conversão média de hidrocarbonetos durante excursões de λ rico de 0,93, 0,96, 0,97, e 0,98.

5 **EXEMPLOS**

Exemplo 1

(Camada Interna)

Paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnado por misturador planetário (misturado-P) sobre gama-alumina de
10 área superficial alta dopada com 4% de lantânio para formar um pó úmido durante a realização de umedecimento incipiente. A quantidade de Pd foi escolhida para alcançar uma concentração final de 85,5 g/28,3 dm³ de Pd na camada de catalisador.

Uma pasta fluida aquosa foi então formada com água por
15 combinação da gama-alumina de área superficial alta carregada com Pd, um composto de céria-zircônia com 45% de CeO₂, 2% de Pr₆O₁₁, 8% de La₂O₃, e 45% de ZrO₂ em peso, óxido de zircônio, óxido de bário, e um aglutinante, em concentrações de aproximadamente 67%, 18%, 3%, 6% e 3%, respectivamente, baseadas no peso calcinado do catalisador. O óxido de
20 zircônio foi introduzido como uma solução coloidal de acetato e o óxido de bário como solução de acetato de bário. A pasta fluida resultante foi então moída para um tamanho de partícula de 90% menor do que 10 micrômetros.

A pasta fluida foi então revestida sobre um suporte de cordierita para obter uma primeira camada de composição de revestimento
25 reativo como a camada interna sobre o mesmo, sendo que o substrato de cordierita tinha um volume de 51,2 pol³ (0,84 L), uma densidade de células de 600 células por 6,5 centímetros quadrados, e uma espessura de parede de aproximadamente 100 μ m. Após o revestimento, o suporte com a camada interna foi seco, e então calcinado em uma temperatura de 550°C por 1 hora.

O carregamento total da camada interna foi de 1,65 g/16,4 cm³.

(Camada do Meio)

Ródio na forma de uma solução de nitrato de ródio foi impregnado por misturador planetário (misturado-P) sobre gama-alumina de área superficial alta dopada com 4% de lantânio para formar um pó úmido durante a realização de umedecimento incipiente. A quantidade de Rh foi escolhida para alcançar uma concentração final de 2 g/28,3 dm³ de Rh na camada de catalisador.

Uma pasta fluida aquosa foi então formada com água por combinação da gama-alumina de área superficial alta carregada com Rh, um composto de céria-zircônia com 28% de CeO₂, 7% de Pr₆O₁₁, 7% Nd₂O₃, 58% de ZrO₂ em peso, óxido de zircônio, e óxido de bário em concentrações de aproximadamente 49%, 49%, 2,4%, e 2,4%, respectivamente, baseadas no peso calcinado do catalisador. O óxido de bário foi introduzido como solução de acetato de bário. A pasta fluida resultante foi então moída para um tamanho de partícula de 90% menor do que 10 micrômetros.

A pasta fluida foi então revestida sobre a camada interna para obter uma segunda camada de composição de revestimento reativo como a camada do meio sobre a mesma. Após esfriamento, o suporte com as camadas interna e do meio foi seco, e então calcinado em uma temperatura de 550°C por 1 hora. O carregamento total da camada do meio foi de 1,1 g/16,4 cm³.

(Camada Externa)

Platina na forma de uma solução de complexo de platina - hidróxido de tetra-metil-amônio foi impregnada por misturador planetário (misturador-P) e subsequentemente paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnado sobre gama-alumina de área superficial alta dopada com 20% de zircônia para formar um pó úmido durante a realização de umedecimento incipiente. As quantidades de Pt e Pd foram escolhidas para alcançar uma concentração final de 8 g/28,3 dm³ de Pt e 9,5 g/28,3 dm³ de Pd

na camada de catalisador.

Uma pasta fluida aquosa foi formada com água por combinação de gama-alumina de área superficial alta carregada com Pt e Pd, óxido de zircônio, e um aglutinante, em concentrações de aproximadamente 97%, 1,6% e 1,6%, respectivamente, baseadas no peso calcinado do catalisador. O óxido de zircônio foi introduzido como uma solução coloidal de acetato e o óxido de bário como solução de acetato de bário. A pasta fluida resultante foi então moída para um tamanho de partícula de 90% menor do que 10 micrômetros.

A pasta fluida foi então revestida sobre a pasta fluida do meio para obter uma terceira camada de composição de revestimento reativo como a camada externa do catalisador. Após esfriamento, o suporte com as camadas interna, do meio e externa foi seco, e então calcinado em uma temperatura de 550°C por 1 hora. O carregamento total da camada externa foi de 1,6 g/16,4 cm³.

Exemplo 2

O catalisador de exemplo 2 foi produzido de acordo com o procedimento de exemplo 1, sendo que para produzir a camada externa gama-alumina de área superficial alta dopada com 20% de zircônia foi carregada com Pt e Pd para alcançar uma concentração final de 8 g/28,3 dm³ de Pt e 9,5 g/28,3 dm³ de Pd na camada de catalisador externa. Os componentes presentes na camada externa foram Pt e Pd carregados sobre gama-alumina de área superficial alta, um composto de céria-zircônia com 28% de CeO₂, 7% de Pr₆O₁₁, 7% de Nd₂O₃, 58% de ZrO₂ em peso, óxido de zircônio, e um aglutinante, em concentrações de aproximadamente 65%, 32%, 1,6% e 1,6%, respectivamente, baseadas no peso calcinado do catalisador. O carregamento total da camada externa foi de 1,6 g/16,4 cm³.

Exemplo comparativo 1

(Camada Interna)

Uma pasta fluida aquosa foi formada com água por combinação de gama-alumina de área superficial alta, um compósito de céria-zircônia com 28% de CeO_2 , 7% de Pr_6O_{11} , 7% de Nd_2O_3 , 58% de ZrO_2 em peso, óxido de zircônio, e um aglutinante, em concentrações de aproximadamente 23%, 70%, 0,5%, e 0,3%, baseadas no peso calcinado do catalisador. O óxido de zircônio foi introduzido como uma solução coloidal de acetato. A pasta fluida resultante foi então moída para um tamanho de partícula de 90% menor do que 10 micrômetros.

A pasta fluida foi então revestida sobre um suporte de cordierita para obter uma primeira camada de composição de revestimento reativo como a camada interna sobre o mesmo, sendo que o substrato de cordierita tinha um volume de $51,2 \text{ pol}^3$ (0,84 L), uma densidade de células de 600 células por 6,5 centímetros quadrados, e uma espessura de parede de aproximadamente 100 μm . Após o revestimento, o suporte com a camada interna foi seco, e então calcinado em uma temperatura de 550°C por 1 hora. O carregamento total da camada interna foi de $1,08 \text{ g}/16,4 \text{ cm}^3$.

(Camada do Meio)

Paládio na forma de uma solução de nitrato de paládio foi impregnado por misturador planetário (misturado-P) sobre gama-alumina de área superficial alta dopada com 4% de lantânio para formar um pó úmido durante a realização de umedecimento incipiente. A quantidade de Rh foi escolhida para alcançar uma concentração final de $95 \text{ g}/28,3 \text{ dm}^3$ de Pd na camada de catalisador.

Uma pasta fluida aquosa foi então formada com água por combinação da gama-alumina de área superficial alta carregada com Rh, um compósito de céria-zircônia com 28% de CeO_2 , 7% de Pr_6O_{11} , 7% de Nd_2O_3 , 58% de ZrO_2 em peso, e óxido de bário em concentrações de aproximadamente 59%, 36%, e 5%, respectivamente, baseadas no peso calcinado do catalisador. O óxido de bário foi introduzido como solução de

acetato de bário. A pasta fluida resultante foi então moída para um tamanho de partícula de 90% menor do que 10 micrômetros.

5 A pasta fluida foi então revestida sobre a camada interna para obter uma segunda camada de composição de revestimento reativo como a camada do meio sobre a mesma. Após esfriamento, o suporte com as camadas interna e do meio foi seco, e então calcinado em uma temperatura de 550°C por 1 hora. O carregamento total da camada do meio foi de 2,05 g/16,4 cm³.

(Camada Externa)

10 Ródio na forma de uma solução de nitrato de ródio foi impregnado por misturador planetário (misturado-P) e subsequentemente platina na forma de solução de complexo de platina - hidróxido de tetrametil-amônio foi impregnada sobre gama-alumina de área superficial alta para formar um pó úmido durante a realização de umedecimento incipiente. As quantidades de Rh e Pt foram escolhidas para alcançar uma concentração final
15 de 2 g/28,3 dm³ de Rh e 8 g/28,3 dm³ de Pt na camada de catalisador.

Uma pasta fluida aquosa foi formada com água por combinação de gama-alumina de área superficial alta carregada com Rh e Pt, um compósito de céria-zircônia com 28% de CeO₂, 7% de Pr₆O₁₁, 7% de Nd₂O₃, 58% de ZrO₂ em peso, óxido de zircônio, óxido de bário, e um
20 aglutinante, em concentrações de aproximadamente 78%, 16%, 3%, 3%, e 3%, respectivamente, baseadas no peso calcinado do catalisador. O óxido de zircônio foi introduzido como uma solução coloidal de acetato e o óxido de bário como solução de acetato de bário. A pasta fluida resultante foi então moída para um tamanho de partícula de 90% menor do que 10 micrômetros.

25 A pasta fluida foi então revestida sobre a pasta fluida do meio para obter uma terceira camada de composição de revestimento reativo como a camada externa do catalisador. Após esfriamento, o suporte com as camadas interna, do meio e externa foi seco, e então calcinado em uma temperatura de 550°C por 1 hora. O carregamento total da camada externa foi de 1,6 g/16,4

cm³.

Exemplo comparativo 2

O catalisador de exemplo comparativo 2 foi produzido de acordo com o procedimento de exemplo comparativo 1, sendo que para produzir a camada do meio gama-alumina de área superficial alta dopada com 4% de lantânio foi carregada com Pd para alcançar uma concentração final de 102 g/28,3 dm³ de Pd na camada de catalisador do meio. Para produzir a camada externa, gama-alumina de área superficial alta foi carregada com Rh para alcançar uma concentração final de 6 g/28,3 dm³ de Rh na camada de catalisador externa.

Descrição do teste de formação de NH₃ e oxidação de HC:

Eficiências de oxidação de hidrocarbonetos e de formação de NH₃ dos catalisadores obtidos de exemplos 1 e 2 e de exemplos comparativos 1 e 2 foram testadas de acordo com os seguintes procedimentos.

Um motor à gasolina de combustão pobre de seis cilindros foi ajustado para operar a 3.000 rpm para produzir um gás de escape com uma temperatura de 500°C na saída. A proporção de ar para combustível do motor foi ajustada para corresponder a um valor de lambda de dois. A temperatura do leito de catalisador é 450°C nestas condições. O motor foi operado nestas condições por 60 segundos e subsequentemente comutado para uma proporção de ar para combustível correspondendo a um lambda de 0,98. Este ciclo foi repetido 14 vezes. Subsequentemente a carga do motor foi reduzida para reduzir a temperatura do gás de escape temperatura em cerca de 50°C e os 14 ciclos com alternância de lambda foram repetidos. Isto foi repetido até que fosse alcançada uma temperatura do gás de escape de ~ 200°C.

Formação de NH₃ foi medida com um espectrômetro de massas de ionização secundária (Twin MS de Villinger & Federer). O rendimento de NH₃ em % durante a operação de motor rica foi avaliada como segue:

$$A_{\text{NH}_3} = \frac{\left(\frac{\sum \text{NH}_3^{\text{saída em massa}}}{17} \right)}{\left(\frac{\sum \text{NO}_x^{\text{entrada em massa}}}{46} \right)} \times 100$$

A conversão de hidrocarbonetos total foi medida antes e após o catalisador usando um estado da técnica de detector de ionização por chama. A quantidade de total hidrocarbonetos (THC) oxidada para CO₂ em percentagem foi calculada como segue:

$$U_{\text{THC}} = \left(1 - \left(\frac{\text{THC}^{\text{saída em massa}}}{\text{THC}^{\text{entrada em massa}}} \right) \right) \times 100$$

5 Em outro procedimento de teste, a temperatura e lambda pobre foram mantidos constantes a ~300°C e o lambda rico foi variado.

Figuras 1 e 2 exibem os resultados do teste de catalisador em uma temperatura de leito de 300°C e lambda pobre de 1,9 para excursões em lambda rico de 0,93, 0,96, 0,97, e 0,98, respectivamente. Como pode ser observado dos dados de teste, comparados com o exemplo comparativo 1, a amostra de catalisador obtida de exemplo 2 exibe uma formação de NH₃ claramente superior em valores de lambda ricos de 0,93, 0,96, e 0,97 (cf. Figura 1). Em relação à eficiência de conversão de HC, pode ser observado de Figura 2, que o catalisador da invenção de exemplo 2 é claramente superior ao exemplo comparativo 1 em todos os valores de Lambda ricos que foram testados.

Figura 3 por outro lado exibe o desempenho médio dos catalisadores da invenção em comparação com o exemplo comparativo 2, sendo que o teste foi realizado em uma temperatura de leito de 350°C. Como pode ser observado dos resultados de teste, ambas as amostras da invenção obtidas de exemplos 1 e 2 e a amostra de exemplo comparativo 2 exibem atividades comparáveis com respeito à conversão de HC em ambos os valores de lambda pobre e rico. Contudo, o rendimento médio de NH₃ obtido usando os catalisadores da invenção claramente ultrapassa o rendimento médio de

NH₃ usando a amostra de catalisador de exemplo comparativo 2.

Consequentemente, como tem sido exibido em experimentos de teste comparativo, os catalisadores da invenção exibem uma atividade de formação de NH₃ muito aperfeiçoada quando usados em tratamento de gás de escape com fases alternadas rica e pobre, ainda simultaneamente proporcionando uma atividade de oxidação alta com respeito à conversão da fração de hidrocarbonetos. Assim, é obtido um catalisador de acordo com a presente invenção que pode proporcionar um rendimento de NH₃ excelente sem prejudicar a capacidade do catalisador para tratar emissão de hidrocarbonetos em ambas as fases pobre e rica de emissão de gás de escape.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador, caracterizado pelo fato de conter um substrato e um revestimento de catalisador, o revestimento de catalisador compreendendo duas ou mais camadas, ditas camadas contendo:

(a) uma primeira camada posicionada sobre o substrato, dita primeira camada contendo Pd e Rh; e

(b) uma segunda camada posicionada sobre a primeira camada, dita segunda camada contendo Pt e/ou Pd;

as primeira e segunda camadas contendo cada uma adicionalmente:

um ou mais materiais de suporte particulados;

um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC); e

um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos,

sendo que a segunda camada compreende menos do que 500 ppm de Rh, e

sendo que a quantidade total de metais alcalinos e alcalino-terrosos contida nos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contidos no catalisador varia de 0,18 a 2,0 g/16,4 cm³ calculada como os respectivos óxidos de metal alcalino M₂O e óxidos de metal alcalino-terroso MO.

2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que Pd e Rh compreendidos na primeira camada estão pelo menos em parte suportados sobre materiais de suporte particulados separados.

3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a segunda camada contém menos do que 500 ppm de Ba.

4. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que os um ou mais materiais de suporte particulados compreendem partículas de suporte de óxido de metal.

5. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de os um ou mais materiais OSC contidos no catalisador compreendem um ou mais compostos selecionados do grupo consistindo de zircônia, céria, lantana, praseodímia, neodímia, e suas misturas.

6. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que os metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos contidos no catalisador são selecionados do grupo consistindo de Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr e Ba.

7. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que os metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos contidos no catalisador estão compreendidos nos um ou mais materiais de armazenagem de oxigênio como seus respectivos carbonatos e/ou óxidos.

8. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o revestimento de catalisador compreende Pt e Pd em uma proporção em peso de Pt : Pd compreendida dentro da faixa de 1:100 a 10:1.

9. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende Rh em um carregamento de 0,1 a 10 g/28,3 dm³.

10. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende Pt em um carregamento de 0,5 a 50 g/28,3 dm³.

11. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende Pd em um carregamento de 20 a 200 g/28,3 dm³.

12. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 11, caracterizado pelo fato de que a primeira camada compreende:

(a') uma camada contendo Pd; e

(a'') uma camada contendo Rh;

as camadas (a') e (a'') adicionalmente compreendendo cada uma:

um ou mais materiais de suporte particulados;

um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC); e

um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos.

13. Catalisador de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a camada (a') compreende menos do que 500 ppm de Pt e/ou Rh,

e/ou,

sendo que a camada (a'') compreende menos do que 500 ppm de Pt e/ou Pd,

sendo que a segunda camada compreende menos do que 500 ppm de Rh de outro metal do grupo da platina além de Pt e/ou Pd.

14. Catalisador de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que os um ou mais materiais de OSC compreendidos em camada (a') compreendem um composto de céria-zircônia com 30 a 85% em peso de CeO_2 ,

e/ou,

sendo que os um ou mais materiais de OSC compreendidos em camada (a'') e/ou na segunda camada compreendem um composto de céria-zircônia com 10 a 39% em peso de CeO_2 .

15. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 14, caracterizado pelo fato de que camada (a') contém 50% em peso ou mais dos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio.

16. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que o catalisador está compreendido em um sistema de tratamento de gás de escape compreendendo um motor de combustão interna e um conduto de gás de escape em comunicação de fluido com o motor de combustão interna, sendo que o catalisador está presente no conduto de gás de escape.

17. Catalisador de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o sistema de tratamento de gás de escape adicionalmente contém um catalisador de redução catalítica seletiva (SCR) no conduto de gás de escape.

18. Método para produzir um catalisador, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- (i) obter um substrato;
- (ii) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Pd;
- (iii) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Rh;
- (iv) unir os produtos obtidos em etapas (ii) e (iii);
- (v) adicionar um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, no produto obtido em etapa (iv) para obter uma pasta fluida;
- (vi) moer a pasta fluida obtida em etapa (v);
- (vii) aplicar a pasta fluida resultante de etapa (vi) sobre o

substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada;

(viii) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Pt e/ou pelo menos uma fonte de Pd;

(ix) adicionar um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, no produto obtido em etapa (viii) para obter uma pasta fluida;

(x) moer a pasta fluida obtida em etapa (ix);

(xi) aplicar a pasta fluida restante de etapa (x) sobre o substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada;

sendo que a quantidade total de metais alcalinos e alcalino-terrosos contida nos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contidos no catalisador varia de 0,18 a 2,0 g/16,4 cm³ calculada como os respectivos óxidos de metal alcalino M₂O e óxidos de metal alcalino-terroso MO.

19. Método para produzir um catalisador, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(i) obter um substrato;

(ii) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Pd;

(iii) adicionar um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, no produto obtido em etapa (ii) para obter uma pasta fluida;

(iv) moer a pasta fluida obtida em etapa (iii);

(v) aplicar a pasta fluida resultante de etapa (iv) sobre o substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada;

(vi) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Rh;

(vii) adicionar um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, no produto obtido em etapa (vi) para obter uma pasta fluida;

(viii) moer a pasta fluida obtida em etapa (vii);

(ix) aplicar a pasta fluida resultante de etapa (viii) sobre o substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada;

(x) impregnar um ou mais materiais de suporte particulados com pelo menos uma fonte de Pt e/ou pelo menos uma fonte de Pd;

(xi) adicionar um ou mais materiais de componente de armazenagem de oxigênio (OSC), um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contendo um ou mais elementos selecionados do grupo de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, e um solvente, no produto obtido em etapa (x) para obter uma pasta fluida;

(xii) moer a pasta fluida obtida em etapa (xi);

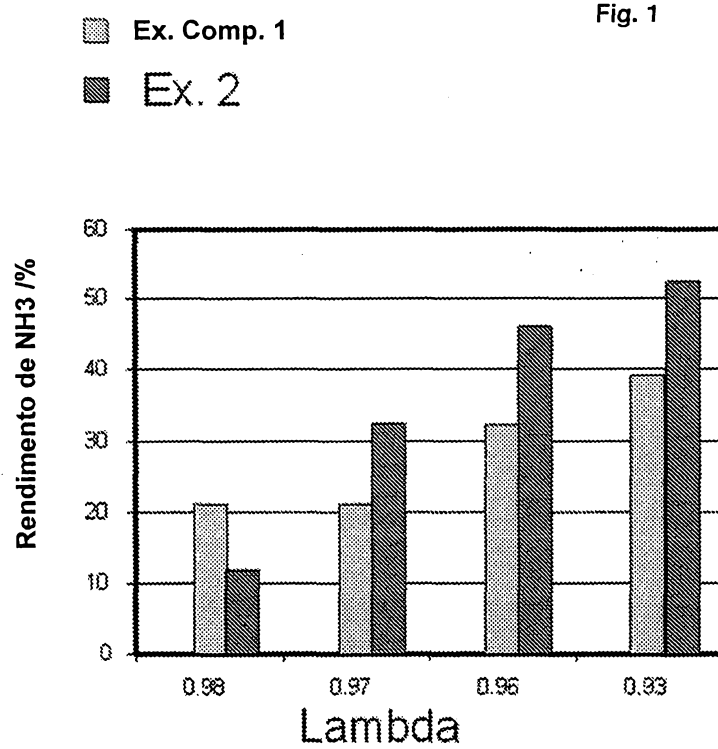
(xiii) aplicar a pasta fluida resultante de etapa (xii) sobre o substrato em uma ou mais etapas de revestimento como uma camada,

sendo que a quantidade total de metais alcalinos e alcalino-terrosos contida nos um ou mais materiais de armazenagem de óxido de nitrogênio contidos no catalisador varia de 0,18 a 2,0 g/16,4 cm³ calculada como os respectivos óxidos de metal alcalino M₂O e óxidos de metal alcalino-terroso MO.

20. Processo para o tratamento de uma corrente de gás, caracterizado pelo fato de compreender conduzir dita corrente de gás sobre um e/ou através de um catalisador como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 17.

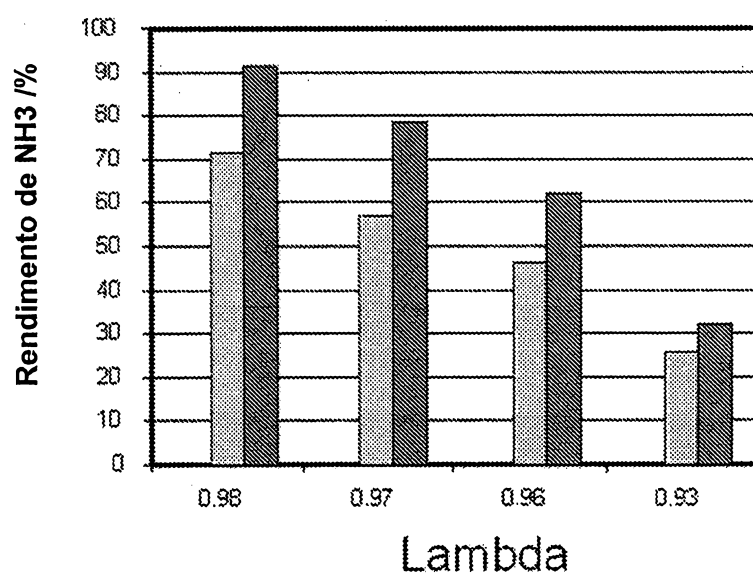
21. Uso do catalisador como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 17, ou do catalisador obtido e/ou obtenível como definido na reivindicação 18 ou 19, caracterizado pelo fato de ser como um catalisador triplo.

Fig. 1



Ex. Comp. 1
Ex. 2

Fig. 2



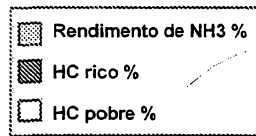


Fig. 3

