



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

(21) PI 0715605-7 A2



(22) Data de Depósito: 20/08/2007
(43) Data da Publicação: 02/07/2013
(RPI 2217)

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

(54) **Título:** COMPÓSITO DE CATALISADOR EM CAMADAS, ARTIGO DE TRATAMENTO DE GÁS DE ESCAPAMENTO, E, MÉTODO PARA TRATAR UM GÁS

(30) **Prioridade Unionista:** 21/08/2006 US 11/507340, 07/06/2007 US 11/759695, 17/08/2007 US 11/840715, 21/08/2006 US 11/507340

(73) **Titular(es):** Basf Catalysts LLC

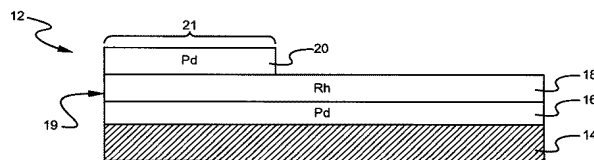
(72) **Inventor(es):** Harold Rabinowitz, Jin Sakakibara, Shau-Lin Franklin Chen, Tian Luo

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & Cia

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007076307 de 20/08/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/024708de 28/02/2008

(57) **Resumo:** COMPÓSITO DE CATALISADOR EM CAMADAS, ARTIGO DE TRATAMENTO DE GÁS DE ESCAPAMENTO, E, MÉTODO PARA TRATAR UM GÁS. Um catalisador de conversão de três vias, em camadas tendo a capacidade de catalisar simultaneamente a oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono e a redução de óxidos de nitrogênio é divulgado. Em uma ou mais formas de realização, o catalisador compreende três camadas em conjunção com um veículo: uma primeira camada depositada sobre o veículo e compreendendo paládio depositado sobre um óxido metálico refratário e um componente de armazenagem de oxigênio; uma segunda camada depositada sobre a primeira camada e compreendendo ródio depositado sobre um óxido metálico refratário e um componente de armazenagem de oxigênio; e uma terceira camada depositada sobre a segunda camada e compreendendo paládio depositado sobre um óxido metálico refratário.



“COMPÓSITO DE CATALISADOR EM CAMADAS, ARTIGO DE TRATAMENTO DE GÁS DE ESCAPAMENTO, E, MÉTODO PARA TRATAR UM GÁS”

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS

5 Este pedido reivindica prioridade para a Patente U.S. Nº 11/840.715 depositada em 17 de agosto de 2007 que é uma continuação em parte do Pedido de Patente U.S. Nº 11/759.695, depositado em 7 de junho de 2007, que é uma continuação em parte do Pedido de Patente U.S. Nº 11/507.340, depositado em 21 de agosto de 2006, todos os quais são por meio
10 deste incorporados por referência em suas totalidades.

CAMPO TÉCNICO

 As formas de realização da presente invenção dizem respeito a um compósito de catalisador em camadas útil para o tratamento de gases para reduzir o nível de contaminantes contidos neste. Mais especificamente, as
15 formas de realização da presente invenção estão relacionadas com catalisadores do tipo no geral aludidos como catalisadores de “conversão de três vias” ou “TWC” que têm a capacidade de catalisar de modo substancialmente simultâneo a oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono e a redução de óxidos de nitrogênio.

20 TÉCNICA FUNDAMENTAL

 Os catalisadores de conversão de três vias têm utilidade em vários campos incluindo o tratamento de correntes de gás de escapamento de motores de combustão interna, tais como automóvel, caminhão e outros motores abastecidos com gasolina. Os padrões de emissão para
25 hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono e contaminantes de óxido de nitrogênio foram fixados por vários governos e devem ser atingidos pelos veículos mais velhos assim como pelos novos. De modo a atingir tais padrões, conversores catalíticos contendo um catalisador de TWC estão localizados na linha de gás de escapamento de motores de combustão interna.

Tais catalisadores promovem a oxidação pelo oxigênio na corrente de gás de escapamento de hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono assim como a redução de óxidos de nitrogênio para nitrogênio.

Os catalisadores TWC conhecidos que exibem boa atividade e longa vida compreendem um ou mais metais do grupo da platina (por exemplo, platina, paládio, ródio, rênio e irídio) dispostos sobre um suporte refratário de óxido metálico com área de superfície alta, por exemplo, um revestimento de alumina com área de superfície alta. O suporte é carregado sobre um veículo ou substrato adequados tais como um veículo monolítico compreendendo uma estrutura de cerâmica refratária ou colméia metálica, ou partículas refratárias tais como esferas ou segmentos curtos, extrusados de um material refratário adequado.

Os materiais de suporte de alumina com área de superfície alta, também aludidos como “gama alumina” ou “alumina ativada,” tipicamente exibem uma área de superfície BET em excesso de 60 metros quadrados por grama (“m²/g”), freqüentemente até cerca de 200 m²/g ou mais alta. Tal alumina ativada é usualmente uma mistura das fases gama e delta de alumina, mas também pode conter quantidades substanciais de fases de alumina eta, capa e teta. Óxidos metálicos refratários outros que não alumina ativada podem ser usados como um suporte para pelo menos alguns dos componentes catalíticos em um dado catalisador. Por exemplo, céria a granel, zircônia, composto de céria zircônia, alfa alumina e outros materiais são conhecidos para tal uso. Embora muitos destes materiais sofram da desvantagem de ter uma área de superfície BET inicial consideravelmente mais baixa do que a alumina ativada, esta desvantagem tende a ser compensada por uma durabilidade maior do catalisador resultante.

Em um veículo em movimento, as temperaturas de gás de escapamento podem atingir 1000°C e tais temperaturas elevadas fazem com que o material de suporte de alumina ativada (ou outro) sofra a degradação

térmica causada por uma transição de fase com a contração do volume acompanhante, especialmente na presença de vapor, por meio do qual o metal catalítico se torna ocluso no meio de suporte contraído com uma perda de área de superfície de catalisador exposta e uma diminuição correspondente na
5 atividade catalítica. É um expediente conhecido na técnica estabilizar suportes de alumina contra tal degradação térmica pelo uso de materiais tais como zircônia, titânia, óxidos de metal alcalino terroso tais como bária, cálcia ou estrôncia ou óxidos metálicos de terra rara, tais como céria, lantana, neodímia e misturas de dois ou mais óxidos metálicos de terra rara. Por exemplo, ver C.
10 D. Keith *et al.*, Pat. U.S. Nº 4.171.288, o conteúdo inteiro do qual é aqui incorporado por referência.

Óxido de cério a granel (céria) é conhecido fornecer um excelente suporte de óxido refratário para os metais do grupo da platina outros que não ródio e permite a obtenção de cristalitos altamente dispersos,
15 pequenos de platina sobre as partículas de céria e que a céria a granel pode ser estabilizada pela impregnação com uma solução de um composto de alumínio, seguida pela calcinação. Pat. U.S. Nº 4.714.694, designando C. Z. Wan *et al.* como inventores e aqui incorporada por referência, divulga céria a granel estabilizada com alumínio, opcionalmente combinada com uma
20 alumina ativada, para servir como um suporte de óxido refratário para componentes metálicos do grupo da platina impregnados sobre ele. O uso de céria a granel como um suporte de catalisador para os catalisadores metálicos do grupo da platina outros que não ródio, também é divulgado nas Pat. U.S. Nºs 4.727.052 e 4.708.946, cada uma aqui incorporada por referência.

25 É uma meta contínua desenvolver um sistema de catalisador de conversão de três vias que seja barato e estável nas temperaturas altas geradas por um motor de combustão interna. Ao mesmo tempo, o sistema deve ter a capacidade para oxidar hidrocarbonetos e monóxido de carbono enquanto reduz óxidos de nitrogênio a nitrogênio, particularmente em vista de

exigências de emissões rigorosas tais como SULEV e LEV-II.

SUMÁRIO

Uma forma de realização da invenção diz respeito a um compósito de catalisador em camadas compreendendo: (a) um veículo; (b) 5 uma primeira camada depositada sobre o veículo, a primeira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte; (c) uma segunda camada depositada sobre a primeira camada, a segunda camada compreendendo ródio depositado sobre um suporte; e (d) uma terceira camada depositada sobre a segunda camada, a terceira camada compreendendo 10 paládio depositado sobre um suporte. Um suporte adequado de acordo com uma ou mais formas de realização é um suporte de óxido refratário.

De acordo com uma forma de realização, cada uma das três camadas é depositada em uma carga de cerca de 0,2 a cerca de 2,5 g/in³ (0,01 a 0,15 g/cm³). Em uma forma de realização específica, cada uma das três 15 camadas é depositada em uma carga de cerca de 0,5 a cerca de 1,5 g/in³ (0,03 a 0,09 g/cm³).

De acordo com certas formas de realização, pelo menos uma da primeira, segunda e terceira camadas compreende ainda um componente de armazenagem de oxigênio. Em uma forma de realização, a primeira e 20 segunda camadas incluem um componente de armazenagem de oxigênio. Em uma forma de realização, a primeira camada e a segunda camada cada uma independentemente compreende um componente de armazenagem de oxigênio. Em uma outra forma de realização, pelo menos uma camada compreende um primeiro componente de armazenagem de oxigênio tendo um 25 primeiro teor de céria e um segundo componente de armazenagem de oxigênio tendo um segundo teor de céria. Em uma forma de realização detalhada, pelo menos uma camada compreende o componente de armazenagem de oxigênio, tendo um teor de céria na faixa de 3 a 98%, em uma quantidade na faixa de 0,5 a cerca de 1,5 g/in³ (0,003 a 0,09 g/cm³).

O suporte pode compreender quaisquer materiais adequados, por exemplo, um óxido metálico compreendendo γ -alumina ou γ -alumina estabilizada por promotora tendo uma área de superfície específica de cerca de 50 a 300 m²/g. Em certas formas de realização, a alumina presente na
5 segunda camada compreende zircônia e lantana estabilizada por γ -alumina em uma carga de cerca de 0,2 a cerca de 2,0 g/in³ (0,01 a 0,12 g/cm³). Por exemplo, uma alumina adequada é de cerca de 4% de lantana e cerca de 15% de gama alumina estabilizada com zircônia. Em uma ou mais formas de realização, a alumina presente na terceira camada está em uma carga de cerca
10 de 0,2 a cerca de 2,5 g/in³ (0,01 a 0,15 g/cm³) e compreende gama alumina estabilizada por bária, neodímia, lantana, ou combinações destas. Um exemplo de uma alumina adequada é alumina estabilizada com cerca de 10% de bária, 7% de neodímia e cerca de 10% de lantana.

Em uma ou mais formas de realização, a primeira camada
15 compreende ainda até cerca de 200 g/ft³ (0,007 g/cm³) de paládio e até 70% do paládio total no compósito. Em certas formas de realização, a segunda camada compreende ainda até cerca de 50 g/ft³ (0,0018 g/cm³) de ródio.

Em uma ou mais formas de realização, a terceira camada
compreende ainda até cerca de 330 g/ft³ (0,012 g/cm³) ou entre cerca de 100%
20 a 30% do paládio total no compósito. De acordo com certas formas de realização, a segunda camada compreende ainda de 0 a cerca de 1,5 g/in³ (0,09 g/cm³) de um componente de armazenagem de oxigênio com teor de céria de 3% a 98%. O componente de armazenagem de oxigênio pode
compreender um ou mais óxidos de um ou mais metais de terra rara
25 selecionados do grupo consistindo de cério, zircônio, praseodímio, lantânio, ítrio, samário, gadolínio, disprosio, itérbio, nióbio, neodímio e misturas de dois ou mais destes.

Em uma forma de realização específica, a primeira camada
compreende ainda até cerca de 0,65 g/in³ (0,04 g/cm³) de um

promotor/estabilizador compreendendo um ou mais óxidos metálicos não redutíveis em que o metal é selecionado do grupo consistindo de bário, cálcio, magnésio, estrôncio e misturas destes. A primeira camada pode compreender ainda, de acordo com uma forma de realização, de 0 a cerca de $0,65 \text{ g/in}^3$ ($0,04 \text{ g/cm}^3$) de um ou mais promotores compreendendo um ou mais metais de terra rara selecionados do grupo consistindo de lantânio, praseodímio, ítrio, zircônio, samário, gadolínio, disprosio, itérbio, nióbio, neodímio e misturas destes.

De acordo com uma ou mais formas de realização, a segunda

10 camada compreende ródio em uma carga de até cerca de 50 g/ft^3 ($0,0018 \text{ g/cm}^3$) e platina em uma carga de até cerca de 50 g/ft^3 ($0,0018 \text{ g/cm}^3$). Em certas formas de realização, a segunda camada pode compreender ainda até cerca de $0,3 \text{ g/in}^3$ ($0,018 \text{ g/cm}^3$) de um estabilizador compreendendo um ou mais óxidos metálicos não redutíveis em que o metal é selecionado do grupo

15 consistindo de bário, cálcio, magnésio, estrôncio e misturas destes. A segunda camada pode compreender ainda até cerca de $0,3 \text{ g/in}^3$ ($0,018 \text{ g/cm}^3$) de um ou mais promotores compreendendo um ou mais metais de terra rara selecionados do grupo consistindo de lantânio, neodímio, praseodímio, ítrio, zircônio e misturas/compósitos destes. Em uma outra forma de realização, a

20 terceira camada compreende ainda até cerca de $0,65 \text{ g/in}^3$ ($0,04 \text{ g/cm}^3$) de um promotor compreendendo um ou mais óxidos metálicos em que o metal é selecionado do grupo alcalino terroso consistindo de bário, cálcio, magnésio, estrôncio, e/ou metais terrosos selecionados do grupo consistindo de lantânio, praseodímio, ítrio, zircônio e misturas/compósitos destes. A terceira camada,

25 de acordo com uma forma de realização, compreende ainda até cerca de $1,5 \text{ g/in}^3$ ($0,09 \text{ g/cm}^3$) de um componente de armazenagem de oxigênio tendo um teor de céria na faixa de 3% a 98%. Os componentes de armazenagem de oxigênio adequados podem incluir um ou mais óxidos de um ou mais metais de terra rara selecionados do grupo consistindo de cério, zircônio

praseodímio, lantânio, ítrio, samário, gadolínio, disprósio, itérbio, nióbio, neodímio e misturas de dois ou mais destes.

Um outro aspecto da invenção diz respeito a um artigo de tratamento de gás de escapamento que compreende um substrato compreendendo uma extremidade axial de entrada, uma extremidade axial de saída, elementos de parede tendo um comprimento estendendo-se entre a extremidade de entrada axial até a extremidade axial de saída e uma pluralidade de canais axialmente fechados definidos pelos elementos de parede; e um catalisador compósito de entrada depositado sobre os elementos de parede adjacentes à extremidade de entrada axial e tendo um comprimento estendendo-se a menos do que o comprimento da parede do elementos de parede, em que o catalisador compósito de entrada compreende o catalisador compósito descrito imediatamente acima. Por exemplo, o catalisador compósito pode compreender (a) um veículo; (b) uma primeira camada depositada sobre o veículo, a primeira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte; (c) uma segunda camada depositada sobre a primeira camada, a segunda camada compreendendo ródio depositado sobre um suporte; e (d) uma terceira camada depositada sobre a segunda camada, a terceira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte.

Em uma outra forma de realização, um artigo pode compreender ainda um catalisador compósito de saída adjacente à extremidade axial de saída e tendo um comprimento estendendo-se por menos do que o comprimento dos elementos de parede, o catalisador compósito de saída compreende uma primeira camada depositada sobre o veículo, a primeira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte e uma segunda camada depositada sobre a primeira camada, a segunda camada compreendendo ródio e opcionalmente platina, depositado sobre um suporte. Em certas formas de realização, o catalisador compósito de entrada sobrepõe o catalisador compósito de saída. Em uma forma de realização específica, o

catalisador compósito de entrada compreende entre cerca de 10% a cerca de 100% do volume total (ou 1 cm a 15 cm de comprimento total) do primeiro e segundo catalisadores compósitos.

Um outro aspecto da invenção envolve um método para tratar um gás compreendendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio que compreende fluir o gás para um membro catalisador e oxidar cataliticamente os hidrocarbonetos e monóxido de carbono e reduzir cataliticamente os óxidos de nitrogênio no gás na presença do membro catalisador, o membro catalisador compreendendo um compósito de catalisador em camadas compreendendo: (a) um veículo; (b) uma primeira camada depositada sobre o veículo, a primeira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte; (c) uma segunda camada depositada sobre a primeira camada, a segunda camada compreendendo ródio depositado sobre um suporte; e (d) uma terceira camada depositada sobre a segunda camada, a terceira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

A FIG. 1 é uma vista esquemática mostrando uma configuração de camadas sobre um membro catalítico de um sistema de tratamento de gás de escapamento tendo a seqüência em camada de Pd-Rh-Pd para a atividade de catalisador de três vias de acordo com uma forma de realização da presente invenção; e

A FIG. 2 é uma vista esquemática mostrando uma outra configuração de camadas sobre um membro catalítico de acordo com uma forma de realização da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Antes de descrever diversas formas de realização exemplares da invenção, deve ser entendido que a invenção não é limitada aos detalhes de construção ou etapas de processo apresentadas na seguinte descrição. A

invenção é capaz de outras formas de realização e de ser praticada ou ser realizada de vários modos.

Uma ou mais formas de realização da presente invenção dizem respeito a um compósito de catalisador em camadas do tipo no geral aludido
5 como um catalisador de conversão de três vias (TWC). Estes catalisadores TWC são polifuncionais em que eles têm a capacidade de catalisar de modo substancialmente simultâneo a oxidação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono e a redução de óxidos de nitrogênio. As camadas relativas do catalisador compósito e a composição específica de cada uma de tais camadas
10 fornecem um sistema estável, econômico. Isto permite a oxidação realçada de hidrocarbonetos e monóxido de carbono assim como a conversão eficaz de compostos de óxido de nitrogênio para nitrogênio mesmo onde paládio é o único componente de metal nobre no compósito.

As formas de realização da invenção fornecem um compósito
15 de catalisador em camadas planejado tal que exista três camadas no compósito, além do veículo. A primeira camada, também aludida como a camada de fundo, é depositada sobre o veículo; a segunda camada, também aludida como a camada intermediária, é depositada sobre a primeira ou camada de fundo; a terceira camada, também aludida como a camada de topo
20 ou externa, é depositada sobre a segunda ou camada intermediária. As camadas são tipicamente depositadas nos canais de um substrato como será descrito mais abaixo.

Em uma ou mais formas de realização, a primeira e terceira camadas incluem paládio e a segunda camada inclui ródio. Cada uma da
25 primeira, segunda e terceira camadas podem opcionalmente incluir platina como debatido mais abaixo. Em certas formas de realização, a terceira camada tem uma concentração e/ou carga de paládio mais alta (g/ft^3) (g/cm^3) do que as outras camadas. De acordo com uma ou mais formas de realização, a terceira camada é intencionada a ajudar na conversão de hidrocarboneto

pela redução do volume (gás para sólido) e das limitações de transferência da cinética difusional de poro. Acredita-se que a difusão de volume pode ser melhorada pela área de superfície de contato de gás-sólido efetiva aumentada revestindo-se a camada subsequente sobre a primeira ou segunda camadas que
5 tende a preencher os cantos dos canais. Também acredita-se que a resistência de difusão de poro da camada de Pd alta é reduzida quando a camada contendo Rh sobrejacente se torna a camada subjacente, que em certas formas de realização é de cerca de 100 μm a 200 μm de espessura nos cantos a cerca de 20 μm de espessura nas bordas planas dos canais de um substrato em
10 colméia. A camada sobrejacente normalmente comunica uma barreira difusional às camadas subjacentes. Esta arquitetura de revestimento permite a conversão de hidrocarboneto de peso molecular mais alto em uma região mais próxima à interface de gás-sólido durante a partida a frio, assim como, nas condições de aceleração severas. a carga de paládio mais alta na terceira
15 camada é intencionada a ajudar na absorção e conversão de hidrocarboneto. Em uma ou mais formas de realização, a espessura da terceira camada é menor do que cerca de 20 a 200 μm preferivelmente de 40 a 120 μm de modo que a eficácia das duas camadas de fundo não seja diminuída. A carga de paládio mais alta na terceira camada também é intencionada para fornecer a
20 subida da temperatura mais rápida melhorando-se a transferência de calor convectivo e pela geração de calor de reação exotérmica quando da conversão dos poluentes tais como HC, CO e NO_x .

De acordo com uma ou mais formas de realização, a camada contendo paládio de fundo fornece área de superfície adicional para dispersar
25 qualquer paládio adicional. A camada de fundo é intencionada a converter hidrocarbonetos de peso molecular mais baixo e para converter NO_R ligando-se paládio com outros aditivos promotores tais como lantana, estrôncia, bária e componentes de armazenagem de oxigênio (OSCs), como debatido mais abaixo. Em uma ou mais formas de realização, a quantidade de OSC é cerca

de 0,15 a 1,5 gramas por polegada cúbica (gci) (0,009 a 0,09 g/cm³) na camada de fundo, com 0,65 a 1,0 gci (0,04 a 0,06 g/cm³) como uma faixa específica. Acredita-se que a camada de fundo também sirva como uma outra função para ocupar o conto de uma célula de revestimento em substratos em colméia de modo que as camadas subseqüentes possam se espalhar mais uniformemente a todo o perímetro da célula de revestimento, aumentando a área de superfície de gás-sólido e sólido-sólido.

Em uma forma de realização, a camada central contém uma quantidade relativamente alta de componente de armazenagem de oxigênio para promover a conversão de NO_R e CO. Em uma ou mais formas de realização, a OSC contém compósito de céria/zircônia com teor de céria variando de 3% a 98%, mais especificamente, de 5% a 45% em uma carga de cerca de 0,1 a 1,5 gci. Os compósitos de céria-zircônia adequados incluem, mas não são limitados aos, compósitos tendo, por exemplo, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90% ou mesmo 95% de teor de céria. Certas formas de realização estipulam que o suporte compreende céria a granel tendo um teor de céria nominal de 100% (isto é, > 99% de pureza). Em uma forma de realização detalhada, pelo menos uma camada compreende uma mistura de compósitos de componente de armazenagem de oxigênio tendo composições diferentes, por exemplo, quantidades diferentes de teor de céria. Por exemplo, pode ser desejável fornecer um primeiro compósito de céria-zircônia tendo 5% de teor de céria e um segundo compósito de céria-zircônia tendo 40% de teor de céria.

De acordo com formas de realização da presente invenção, um sistema ou artigo de tratamento de gás de escapamento são fornecidos contendo um membro catalítico ou conversor catalítico compreendendo um substrato sobre o qual são revestidas uma ou mais camadas de revestimento lavável, cada uma contendo um ou mais catalisadores para a redução de

poluentes, especialmente NO_x, HC e CO. Como aqui usado, o termo “revestimento lavável” tem seu significado usual na técnica de um revestimento fino, aderente de um material catalítico ou outro aplicado a um material veículo de substrato, tal como um membro veículo tipo colméia, que
5 seja suficientemente poroso para permitir a passagem através dele da corrente de gás que é tratada.

O membro catalítico de acordo com uma forma de realização da invenção pode ser mais facilmente avaliado por referência às Figuras, que são meramente exemplares por natureza e de nenhum modo intencionada a
10 limitar a invenção ou a sua aplicação ou usos. Referindo-se em particular à FIG. 1, uma configuração do membro catalítico 2 de um sistema de tratamento de gás de escapamento é mostrada de acordo com uma forma de realização da presente invenção. O membro catalítico 2 compreende um substrato 4, tipicamente um substrato monolítico em colméia, que é revestido
15 com uma primeira ou camada de revestimento lavável de fundo 6, contendo paládio e opcionalmente outros metais preciosos e uma segunda ou camada de revestimento lavável central 8 também contendo ródio e opcionalmente outros metais preciosos e opcionalmente um componente de armazenagem de oxigênio (OSC). Os catalisadores de metal precioso e componentes de
20 armazenagem de oxigênio usados na prática de formas de realização da presente invenção são debatidos em mais detalhes abaixo.

O membro catalítico 2 mostrado na FIG. 1 compreende ainda uma terceira camada 10, que é aplicada ou revestida sobre a camada de revestimento lavável intermediária para a mitigação da conversão de HC do
25 catalisador subjacente. A terceira camada 10 compreende paládio sobre um suporte tal como um óxido refratário altamente poroso (por exemplo, alumina) e óxidos metálicos básicos (por exemplo, SrO, La₂O₃, Nd₂O₃, ou BaO), que podem ser revestidos sobre o substrato 4 cataliticamente revestido para fornecer atividade catalítica adicional contra HC, CO e NO_R. Nesta

forma de realização da invenção, a camada 6 de revestimento lavável de fundo, a camada 8 de revestimento lavável intermediária e o revestimento de cobertura são revestidos sobre a totalidade do comprimento axial do substrato 4. As camadas de metal precioso e as contendo OSC no geral conterão uma

5 carga de metal precioso de cerca de 2 a 500 g/ft³ (0,00007 a 0,018 g/cm³). Cargas de metal precioso de 1 a 100 g/ft³ (0,000035 a 0,0035 g/cm³) e 30 a 60 g/ft³ (0,010 a 0,0021 g/cm³) também são exemplificadas. Os níveis de carga de OSC são tipicamente de 0 a 4 g/in³ (0 a 0,24 g/cm³), com 0,2 a 1,0 g/in³ (0,012 a 0,06) também exemplificados.

10 Opcionalmente, o processo de revestimento pode ser manipulado tal que a terceira camada seja aplicada apenas sobre uma fração da segunda camada. Nesta forma de realização, a terceira camada pode ser aplicada ou revestida na porção a montante do substrato, criando deste modo uma zona de captura de veneno a montante. Como aqui usado, os termos “a

15 montante” e “a jusante” referem-se às direções relativas de acordo com o fluxo de uma corrente de gás de escapamento do motor. A terceira camada foi introduzida mais uma vez para realçar a atividade de HC/CO/NO_R nesta zona a montante onde transferência de massa turbulenta ocorre.

 Como mostrado na FIG. 2 a terceira camada 20 é revestida

20 apenas sobre a porção a montante do substrato criando deste modo uma zona contendo Pd alto 21. A terceira camada 20 compreende uma camada compreendendo um suporte tal como um óxido refratário altamente poroso (por exemplo, alumina), um ou mais óxidos metálicos básicos (por exemplo, SrO ou BaO) e opcionalmente um componente de armazenagem de oxigênio.

25 Tipicamente, a porção revestida ou zona frontal 21 compreende um comprimento de pelo menos 0,5 polegada (1,27 cm) e até um comprimento de cerca de 5,0 polegadas (12,7), da borda a montante 19 do membro catalítico 12. As porções revestidas ou as zonas frontais 21 de pelo menos uma, duas, três ou quatro polegadas (2,54 cm, 5,08 cm, 7,62 cm ou 10,16 cm) da borda a

montante 19 do membro catalítico 12 também são exemplificadas. Nesta forma de realização, a camada de Pd de revestimento lavável de fundo 16 e a camada de Rh de revestimento lavável intermediária 18 cobrem a totalidade do comprimento axial do substrato 14. A camada de fundo tipicamente contém Pd ou opcionalmente Pt para a redução de poluentes, por exemplo, NOx, HC e CO. A camada de revestimento lavável intermediária 18 tipicamente contém ródio e opcionalmente Pt e opcionalmente um componente de armazenagem de oxigênio (OSC). Os níveis dos metais preciosos e componente de armazenagem de oxigênio usados na prática desta forma de realização da presente invenção são tipicamente os mesmos como descrito para a FIG. 1.

O comprimento da terceira camada da zona frontal revestida 21, que sendo a porção do membro catalítico, também pode ser descrita como uma porcentagem do comprimento do membro catalítico da borda a montante para jusante. Tipicamente, a frente da zona frontal de camada tripla 21 compreenderá de cerca de 3% a cerca de 70% do comprimento do membro catalítico. Também são exemplificadas zonas frontais compreendendo de cerca de 10% a cerca de 60% e de cerca de 10% a cerca de 50% do comprimento axial a montante do membro catalítico. As zonas frontais de até cerca de 50% do comprimento, ou 15 cm do comprimento total, do membro catalítico também são exemplificadas.

Detalhes dos componentes de um artigo de tratamento de gás de acordo com as formas de realização da invenção são fornecidos abaixo.

O Veículo

De acordo com uma ou mais formas de realização, o veículo pode ser qualquer uma daqueles materiais tipicamente usados para preparar catalisadores de TWC e tipicamente compreenderão uma estrutura em colméia metálica ou cerâmica. Qualquer veículo adequado pode ser utilizado, tal como um veículo monolítico do tipo tendo uma pluralidade de passagens

de fluxo de gás finas, paralelas estendendo-se diretamente de uma face de entrada ou saída do veículo, tal que as passagens sejam abertas para o fluxo de fluido através delas. As passagens, que são essencialmente caminhos diretos da sua entrada de fluido até a sua saída de fluido, são definidos pelas

5 paredes sobre as quais o material catalítico é revestido como um “revestimento lavável” de modo que os gases que fluem através das passagens contatem o material catalítico. As passagens de fluxo do veículo monolítico são canais de parede fina que podem ser de qualquer forma transversal e tamanho adequados tais como trapezoidal, retangular, quadrado, sinusoidal,

10 hexagonal, oval, circular, etc. Tais estruturas podem conter de cerca de 60 a cerca de 1200 ou mais aberturas de entrada de gás (isto é, “células”) por polegada quadrada (9 a cerca de 186 g/cm²) de seção transversal.

O veículo cerâmico pode ser fabricado de qualquer material refratário adequado, por exemplo, cordierita, cordierita- α alumina, nitreto de

15 silício, mulita zircônio, espodumênio, alumina-sílica magnésia, silicato de zircônio, silimanita, silicatos de magnésio, zircônio, petalita, α alumina, aluminossilicatos e outros.

Os veículos úteis para o compósito de catalisador em camadas das formas de realização da presente invenção também podem ser metálico

20 em natureza e ser compostos de um ou mais metais ou ligas metálicas. Os veículos metálicos podem ser utilizados em vários formatos tais como folha corrugada ou forma monolítica. Os suportes metálicos exemplares incluem os metais resistentes ao calor e ligas metálicas tais como titânio e aço inoxidável assim como outras ligas em que o ferro é um componente substancial ou

25 principal. Tais ligas podem conter um ou mais de níquel, cromo e/ou alumínio e a quantidade total destes metais pode compreender pelo menos 15% em peso da liga, por exemplo, 10 a 25% em peso de cromo, 3 a 8% em peso de alumínio e até 20% em peso de níquel. A liga também pode conter quantidades pequenas ou traço de um ou mais outros metais tais como

manganês, cobre, vanádio, titânio e outros. A superfície ou os veículos metálicos podem ser oxidados em altas temperaturas, por exemplo, 1000° e mais altas, para melhorar a resistência à corrosão da liga pela formação de uma camada de óxido sobre a superfície do veículo. Tal oxidação induzida por alta temperatura pode realçar a aderência do suporte refratário de óxido metálico e promover cataliticamente componentes metálicos para o veículo.

A primeira camada

De acordo com uma ou mais formas de realização, a primeira camada que é depositada, i.e., revestida sobre e aderida ao, veículo compreende platina e/ou paládio depositados sobre um suporte. Um suporte adequado é um óxido metálico refratário de área de superfície alta. Em uma forma de realização específica, a carga da primeira camada sobre o veículo está entre cerca de 0,2 a cerca de 2,5 g/in³ (0,01 a 0,15 g/cm³). Os exemplos de óxidos metálicos refratários de superfície alta incluem, mas não são limitados a, um óxido metálico refratário de área de superfície alta tal como alumina, sílica, titânia e zircônia e misturas destes. O óxido metálico refratário pode consistir de ou conter um óxido misto tal como sílica-alumina, aluminossilicatos que podem ser amorfos ou cristalinos, alumina-zircônia, alumina-lantânia, alumina-bária-lantânia-neodímia, alumina-crômia, alumina-bária, alumina-céria e outros. Um óxido metálico refratário exemplar compreende gama alumina tendo um área de superfície específica de cerca de 50 a cerca de 300 m² /g e que está presente em uma carga de cerca de 0,5 a cerca de 2,5 g/in³ (0,025 a 0,15 g/cm³). A primeira camada tipicamente terá componentes de armazenagem de oxigênio variando de 0,25 a 1,5 gci, com teor de céria variando de 3% a 98%.

Os exemplos de carga de platina e paládio na primeira camada incluem até cerca de 200 g/ft³ (0,007 g/cm³), alternativamente, entre cerca de 3 e cerca de 120 g/ft³ (0,0001 a 0,004 g/cm³) de paládio e até cerca de 10 g/ft³ (0,00025 g/cm³), alternativamente, entre cerca de 1 e cerca de 6 g/ft³ (0,0002

g/cm³), de platina. Esta camada também pode conter até cerca de 0,65 g/in³ (0,04 g/cm³) de um estabilizador/ promotor. Os estabilizadores adequados incluem um ou mais óxidos metálicos não redutíveis em que o metal é selecionado do grupo consistindo de bário, cálcio, magnésio, estrôncio e misturas destes. Em uma ou mais formas de realização, o estabilizador compreende um ou mais óxidos de bário e/ou estrôncio. Os promotores adequados incluem um ou mais óxidos não redutíveis, ou metais de terra rara selecionados do grupo consistindo de lantânio, neodímio, praseodímio, ítrio, zircônio samário, gadolínio, disprósio, itérbio, nióbio e misturas destes.

10 A segunda camada

A segunda camada, que é depositada, isto é, revestidos sobre e aderida à primeira camada, compreende ródio ou ródio e platina depositados sobre um óxido metálico refratário de área de superfície alta e/ou componente de armazenagem de oxigênio que pode ser qualquer um daqueles mencionados acima com respeito à primeira camada. A segunda camada estará presente em uma carga de cerca de 0,2 a cerca de 2,5 g/in³ (0,01 a 0,15 g/cm³), alternativamente, entre cerca de 1 e cerca de 1,6 g/in³ (0,06 a 0,097 g/cm³) e terá quantidade substancial de componentes de armazenagem de oxigênio a uma carga de cerca de 0,05 a cerca de 1,5 g/in³ (0,003 a 0,09 g/cm³). Os componentes de armazenagem de oxigênio podem ser céria contendo composto de céria/zircônia com céria variando de cerca de 3% a 100% como porcentagem em peso. Preferivelmente, de 5% a 55% de céria no composto. A segunda camada também pode compreender gama alumina ou gama-alumina estabilizada tendo uma área de superfície específica de cerca de 50 a cerca de 300 m²/g e que está presente em uma carga de cerca de 0,3 a cerca de 2,2 g/in³ (0,018 a 0,13 g/cm³).

Em uma ou mais formas de realização, o ródio e a platina estarão presentes na segunda camada em uma carga de cerca de 0,1 a cerca de 50 g/ft³ (0,0000035 a 0,0018 g/cm³), alternativamente de cerca de 2 a 15 g/ft³

(0,00007 a 0,0005 g/cm³) de ródio e cerca de 0 a cerca de 10 g/ft³ (0,00035 g/cm³), preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 6 g/ft³ (0,000035 a 0,0002 g/cm³) de platina. A segunda camada também pode conter cerca de 0 a cerca de 0,3 g/in³ (0 a 0,018 g/cm³) de um promotor ou promotores. Os promotores adequados incluem um ou mais óxidos metálicos básicos em que o metal é selecionado do grupo consistindo de bário, cálcio, magnésio, estrôncio, um ou mais metais de terra rara selecionados do grupo consistindo de zircônio, lantânio, praseodímio, ítrio, samário, gadolínio, disprosio, itérbio, nióbio, neodímio e misturas destes.

10 A terceira Camada

A terceira camada, que é depositada, isto é, revestida sobre e aderida à segunda camada, compreende (i) paládio ou paládio com platina e/ou ródio relativamente mais baixo depositados sobre um óxido metálico refratário de área de superfície alta e opcionalmente uma poção de metal precioso depositado sobre (ii) um componente de armazenagem de oxigênio. A terceira camada estará presente em uma carga de cerca de 0,2 a cerca de 2,5 g/in³ (0,01 a 0,15 g/cm³). Em uma ou mais formas de realização, o óxido metálico utilizado para a terceira camada compreende gama alumina ou alumina estabilizada tendo uma área de superfície específica de cerca de 60 a cerca de 300 m²/g e que está presente em uma carga de cerca de 0,15 a cerca de 2,0 g/in³ (0,09 a 0,12 g/cm³).

O paládio pode estar presente na terceira camada em uma carga de cerca de 2 a cerca de 200 g/ft³ (0,00007 a 0,007/cm³), alternativamente de cerca de 5 a cerca de 100 g/ft³ (0,00017 a 0,0035 g/cm³) de platina e/ou ródio e de cerca de 0,5 a cerca de 15 g/ft³ (0,000017 a 0,00052 g/cm³), alternativamente de cerca de 2 a cerca de 8 g/ft³ (0,00007 a 0,00028 g/cm³), de platina mais ródio. O componente de armazenagem de oxigênio estará presente na terceira camada em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 1,5 g/in³ (0 a 0,09 g/cm³), por exemplo, de 0,1 a 0,5 g/in³ (0,006 a 0,03

g/cm³). Tipicamente o componente de armazenagem de oxigênio compreenderá um ou mais metais de terra rara, tais como céria, um óxido misto de cério e zircônio e um óxido misto de cério, zircônio, lantânio, praseodímio, samário, gadolínio, disprósio, itérbio, nióbio e neodímio.

5 A terceira camada também pode conter cerca de 0 a cerca de 0,3 g/in³ (0 a 0,018 g/cm³) de um estabilizador compreendendo um ou mais óxidos metálicos não redutíveis e/ou óxidos de terra rara em que o metal é selecionado do grupo consistindo de bário, cálcio, magnésio, estrôncio, lantânio, praseodímio, ítrio, zircônio, neodímio e misturas destes. Estes
10 promotores podem ser introduzidos como formas solúveis ou não solúveis em pastas fluidas tais como nitratos, acetato, hidróxido, carbonatos, sulfatos metálicos, ou preferivelmente como composto derivado da calcinação de promotores em alumina quando da formação da gama-alumina estabilizada e dopada.

15 Preparação do Compósito de catalisador em camadas

 O compósito de catalisador em camadas da presente invenção pode ser facilmente preparado por processos bem conhecidos na técnica anterior. Um processo representativo é apresentado abaixo.

 O compósito de catalisador pode ser facilmente preparado em
20 camadas sobre um veículo monolítico. Para a primeira camada, partículas finamente divididas de um óxido metálico refratário de área de superfície alta tal como gama alumina são empastadas em um veículo apropriado, por exemplo, água. O veículo pode ser depois imerso uma ou mais vezes em tal pasta fluida ou a pasta fluida pode ser revestida sobre o veículo tal que a
25 mesma será depositada sobre o veículo na carga desejada do óxido metálico, por exemplo, cerca de 0,5 a cerca de 2,5 g/in³ (0,03 a 0,15 g/cm³). Para incorporar componentes tais como paládio ou paládio e platina, estabilizadores e/ou promotores, tais componentes podem ser incorporados na pasta fluida como uma mistura de compostos ou complexos solúveis em água

ou dispersáveis em água. Em seguida o veículo revestido é calcinado por aquecimento, por exemplo, de 500 a 600 °C por cerca de 1 a cerca de 3 horas. Tipicamente, o componente de paládio é utilizado na forma de um composto ou complexo para se obter dispersão do componente sobre o suporte refratário de óxido metálico, por exemplo, alumina ativada. Para os propósitos da presente invenção, o termo “componente de paládio” significa qualquer composto, complexo, ou semelhante que, na calcinação ou uso deste, decompõem ou de outro modo se converte a uma forma cataliticamente ativa, usualmente no metal ou no óxido metálico. Os compostos solúveis em água ou compostos ou complexos dispersáveis em água do componente metálico podem ser usados contanto que o meio líquido usado para impregnar ou depositar o componente metálico sobre as partículas do suporte refratário de óxido metálico não reaja adversamente com o metal ou seu composto ou seu complexo ou outros componentes que possam estar presentes na composição de catalisador e seja capaz de ser removido do componente metálico pela volatilização ou decomposição no aquecimento e/ou aplicação de um vácuo. Em alguns casos, a conclusão da remoção do líquido pode não ocorrer até que o catalisador seja colocado em uso e submetido às altas temperaturas encontradas durante a operação. No geral, tanto do ponto de vista de economia quanto de aspectos ambientais, as soluções aquosas de compostos ou complexos solúveis dos metais do grupo da platina são utilizados. Por exemplo, os compostos adequados são nitrato de paládio ou cloreto de paládio, cloreto de ródio, nitrato de ródio, cloreto de hexamina ródio, etc. Durante a etapa de calcinação, ou pelo menos durante a fase inicial de uso do compósito, tais compostos são convertidos em uma forma cataliticamente ativa do metal ou um composto deste.

Um método adequado de preparar a primeira camada do compósito de catalisador em camadas da invenção é preparar uma mistura de uma solução de um composto de paládio ou compostos de paládio e platina e

pelo menos um suporte refratário de óxido metálico, de área de superfície alta, finamente dividido, por exemplo, gama alumina, que esteja suficientemente seca para absorver substancialmente toda a solução para formar um sólido úmido que mais tarde é combinado com água para formar uma pasta fluida revestível. Em uma ou mais formas de realização, a pasta fluida é ácida, tendo um pH de cerca de 2 a menos do que cerca de 7. O pH da pasta fluida pode ser diminuído pela adição de uma quantidade adequada de um ácido inorgânico ou um orgânico à pasta fluida. Combinações de ambos podem ser usadas quando a compatibilidade de ácido e matérias primas é considerada.

Os ácidos inorgânicos incluem, mas não são limitados ao, ácido nítrico. Os ácidos orgânicos incluem, mas não são limitados ao, ácido acético, propiônico, oxálico, malônico, succínico, glutâmico, adípico, maleico, fumárico, ftálico, tartárico, cítrico e outros. Depois disso, se desejado, os compostos solúveis em água ou dispersáveis em água de componentes de armazenagem de oxigênio, por exemplo, composto de cério-zircônio, um estabilizador, por exemplo, acetato de bário e um promotor, por exemplo, nitrato de lantânio, podem ser adicionados à pasta fluida.

Em uma forma de realização, a pasta fluida é em seguida cominuída para resultar em substancialmente todos os sólidos tendo tamanhos de partícula de menos do que cerca de 20 microns, isto é, entre cerca de 0,1 a 15 microns, em um diâmetro médio. A cominuição pode ser realizada em um moinho de bolas ou outro equipamento similar e o teor de sólidos da pasta fluida pode ser, por exemplo, de cerca de 20 a 60% em peso, mais particularmente de cerca de 35 a 45% em peso.

A segunda camada pode ser preparada e depositada sobre a primeira camada da mesma maneira como descrito acima para a deposição da primeira camada sobre o veículo. A segunda camada conterá os componentes de ródio ou ródio e platina e opcionalmente, os componentes de estabilizador e promotor descritos acima. os compostos solúveis em água ou compostos ou

complexos dispersáveis em água do componente metálico do tipo listado acima para a primeira camada podem ser usados para o componente de platina. Para o componente de ródio, soluções aquosas de compostos ou complexos solúveis do cloreto de ródio, nitrato de ródio, cloreto de hexamina ródio, etc. podem ser usadas. Em uma ou mais formas de realização da presente invenção, pelo menos um componente de armazenagem de oxigênio do tipo descrito acima está presente na segunda e/ou a terceira camadas junto com os componentes metálicos do grupo da platina.

A terceira camada pode ser preparada e depositada sobre a segunda camada da mesma maneira como aquela descrita acima para a deposição da primeira camada sobre o veículo. Os mesmos componentes de estabilizador e promotor descritos acima podem estar opcionalmente presentes na terceira camada.

Os seguintes exemplos não limitantes devem servir para ilustrar as várias formas de realização da presente invenção. Em cada um dos exemplos, o veículo foi cordierita com espessuras de parede de 6,5 mil (0,016 cm) e 400 células por polegada quadrada (62 células/cm²). O compósito de catalisador em camadas nos Exemplos de 1 a 3 todos contiveram paládio e ródio com um total de carga de metal precioso de 100 g/ft³ (0,0035 g/cm³) e com razão de paládio para ródio de 4:1, respectivamente.

EXEMPLO 1

Primeira camada

Os componentes presentes na primeira camada foram 10% gama alumina estabilizada com bária, óxido de lantânio, óxido de estrôncio, óxido de zircônio, óxido de neodímio, um compósito de cério e óxido de zircônio com aproximadamente 30% de teor de céria e paládio nas concentrações de 64%, 6,4%, 6,4%, 2,6%, 6,4%, 12,8% e 1,1%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O paládio (30 g/ft³ (0,001 g/cm³)) na forma de soluções de nitrato de paládio foi impregnado

pelo misturador planetário (misturador P) sobre a alumina estabilizada para formar um pó úmido enquanto se atinge a umidade incipiente. Os outros componentes tais como promotores e estabilizadores foram introduzidos como seus sais solúveis usando água como o veículo de fluidização da pasta.

- 5 A pasta fluida aquosa foi formada combinando-se todos os componentes acima e moído a um tamanho de partícula de 90% menor do que 9 microns e revestidos sobre o veículo de cordierita. Depois do revestimento, o veículo mais a primeira camada foram calcinados em uma temperatura de 550°C por pelo menos 2 horas.

10 Segunda Camada

- Os componentes presentes na segunda camada foram gama alumina estabilizada, óxido de zircônio, óxido de alumina como aglutinantes, um composto de cério e óxido de zircônio com ~30% de teor de céria e ródio nas concentrações de 26,1%, 0,7%, 69,3% e 0,9%, respectivamente, com base
- 15 no peso calcinado do catalisador. O catalisador foi preparado pela impregnação de ródio (20 g/ft^3 ($0,0007 \text{ g/cm}^3$)) na forma de nitrato de ródio pelo misturador P sobre alumina estabilizada e composto de cério e zircônio separadamente com uma razão de distribuição de 30/70. Os pós de ródio-alumina e ródio-céria-zircônia foram cada um adicionados em uma solução
- 20 básica contendo monoetanolamina (MEA) em torno de três vezes o peso de ródio e misturados por 10 minutos. O hidróxido de zircônio a 0,7% em peso como sólidos totais foi adicionado na pasta fluida contendo ródio-alumina. Cada pasta fluida depois foi acidificada para levar o pH à faixa de 4 a 5 para a moagem. A pasta fluida aquosa foi individualmente moída a um tamanho de
- 25 partícula de 90% menor do que 9 microns depois foram combinadas. A pasta fluida resultante tendo um teor de sólidos de cerca de 28% pode ser mais uma vez ligeiramente moída ou homogeneizada para garantir que o tamanho da partícula seja 90% menor do que 9 microns. esta foi em seguida revestida sobre a primeira camada. O veículo resultante mais a primeira camada e a

segunda camada foram calcinados a 450°C por não menos do que 2 horas.

Terceira Camada

Depois de esfriar, a terceira camada foi revestida sobre a segunda camada. Os componentes presentes na terceira camada foram gama alumina dopada com 10% de bária-10% de lantana-7% de neodímia, 5 estrôncia, óxido misto de cério e zircônio, zircônia e paládio nas concentrações de 65,6%, 6,7%, 24,6, 0,8% e 2,4%, com base no peso calcinado acabado da terceira camada. A pasta fluida aquosa contendo paládio (50 g/ft³ (0,0018 g/cm³)) foi produzida da mesma maneira como a pasta fluida 10 para a primeira camada. A pasta fluida aquosa foi moída a um tamanho de partícula de menos do que 9 microns e revestida sobre a segunda camada. Depois de revestir, o veículo mais a primeira camada e a segunda camada foram calcinados a uma temperatura de 550°C por 2 horas.

EXEMPLO COMPARATIVO 2

15 Os compósitos de catalisador em camada contiveram um total de carga de metal precioso de 100 g/ft³ (0,0035 g/cm³) de paládio e ródio em uma razão de 4:1, respectivamente.

Primeira camada

20 Os componentes presentes na primeira camada foram gama alumina, óxido de zircônio, óxido de céria, óxido de neodímio, óxido de lantânio, um óxido misto de cério e zircônio com 20% de céria e paládio nas concentrações de 20,4%, 9,1%, 9,1%, 12,6%, 12,6% 34% e 2,33%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O paládio (80 g/ft³ (0,0028 g/cm³)) na forma de sais de nitrato, foi impregnado pelo 25 misturador planetário sobre a alumina estabilizada e compósitos de céria-zircônia com água de diluição suficiente para umedecer a maior parte das partículas. Estes pós contendo Pd foram misturados com outros componentes, introduzidos como sais de nitrato ou acetato solúveis e formaram uma pasta fluida aquosa tendo um teor de sólidos de cerca de 42%. A pasta fluida foi

moída a um tamanho de partícula de 90% menor do que 9 microns e revestidos sobre o veículo de cordierita. Depois do revestimento, o veículo mais a primeira camada foram calcinados a uma temperatura de 550°C por não menos do que 2 horas.

5 Segunda Camada

Os componentes presentes na segunda camada foram óxido de zircônio como hidróxido, um composto de óxido misto de cério e zircônio com 30% de céria, aglutinante de óxido de zircônio como nitrato de zircônio e ródio nas concentrações de 6,2%, 92,3%, 0,4% e 1,2%, respectivamente, com base no peso calcinado do catalisador. O ródio (20 g/ft^3 ($0,0007 \text{ g/cm}^3$)) na forma de sais de nitrato, foi impregnado pelo misturador planetário sobre os compostos de céria-zircônia com água de diluição suficiente para umedecer a maior parte das partículas. Estes pós contendo Rh foram adicionados a uma pasta fluida contendo hidróxido de zircônio. Depois de misturar por 20 minutos, o aglutinante na forma de nitrato de zircônio foi introduzido na pasta fluida e resultou no teor de sólidos de cerca de 32%. A pasta fluida aquosa foi moída a um tamanho de partícula de 90% menor do que 12 microns e revestida sobre a primeira camada. Depois do revestimento, o veículo mais a primeira camada e a segunda camada foram calcinados a uma temperatura de 430°C por não menos do que 2 horas.

EXEMPLO COMPARATIVO 3

Este exemplo diz respeito a um segundo catalisador de referência. Este catalisador de referência teve a mesma carga e razão de metal precioso como o catalisador no Exemplo 1. A única diferença introduzida neste catalisador sendo que a 2ª e 3ª camadas foram revestidas na ordem contrária. Como um resultado, a construção final tornou-se uma primeira camada de paládio (30 gramas por pé cúbico (gcf) ($0,001 \text{ g/cm}^3$)), uma segunda de paládio (50 gcf ($0,0018$)) e uma terceira de ródio (20 gcf ($0,001 \text{ g/cm}^3$)).

Avaliação

Antes da avaliação, os compósitos de catalisador em camadas do Exemplo 1 e Exemplos Comparativos 2 e 3 foram envelhecidos em um motor a gasolina a 900°C por 50 horas. As avaliações foram realizadas em um veículo com motor de 2,3 L usando o procedimento de teste US FTP-75. A quantidade total de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio foi medida coletando-se três sacos e a média pesada foi calculada. Os resultados das avaliações são apresentadas na Tabela I abaixo com todas as emissões em unidades de g/milha e para 3 sacos no total.

10 TABELA I (TODOS 100 gcf (0,0035 g/cm³) Pd/Rh = 4/1)

Exemplo	Camada (1/2/3)	NO _x	THC	CO/10
1	Pd/Rh/Pd	0,130	0,039	0,035
2	Pd/Rh	0,188	0,044	0,036
3	Pd/Pd/Rh	0,143	0,051	0,045

Os resultados da avaliação, como mostrados na Tabela I, mostram que o compósito de catalisador em camadas do Exemplo 1 exibiu o melhor desempenho e mostrou melhoria significativa na redução de emissões de NO_x, HC e CO quando comparado com o caso convencional de catalisadores do Exemplo 2 de camada dupla (Pd/Rh) e um do Exemplo 3 de camada tripla (Pd/Pd/Rh), com os últimos dois catalisadores compartilhando a característica comum de camada de topo de Rh.

Embora a presente invenção não deva ser limitada por nenhuma teoria particular, acredita-se que a adição da camada de topo contendo Pd melhorou o desempenho do catalisador de três vias e aumentou a eficácia do Pd não apenas pelo fornecimento de uma camada adicional de materiais de suporte para aumentar a área de superfície para melhor dispersão global de Pd, mas também levando-se quantidade alta de Pd próxima à interface de difusão de volume de gás-sólido para reduzir a resistência da difusão de poro. Por outro lado, a primeira camada de Pd, fornece sítios ativos extras para pequena conversão de HC e alguma interação com o compósito de céria-zircônia para contribuir para a atividade de NO_x adicional. Acredita-se

também que a primeira camada além disso serviu como um “revestimento enchedor” de modo que a segunda camada de Rh pode ser empurrada para fora dos cantos dos canais, espalhada e distribuída melhor sobre a parede celular para melhor eficiência de revestimento lavável. A camada central, 5 entrementes, forneceu conversões de CO/NO_x e HC adicionais pelo ródio, especialmente com a sua seletividade/atividade de CO/NOX forte e a sua interação com composto de céria/zircônia. Com base nos resultados mostrados na Tabela I, o composto de catalisador em camadas de Pd-Rh-Pd da presente invenção é mais eficaz na redução de emissões de hidrocarboneto, 10 CO e NOX do que as outras arquiteturas de camada.

Estará evidente àqueles habilitados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas à presente invenção sem divergir do espírito ou escopo da invenção. Assim, é intencionado que a presente invenção abranja modificações e variações desta invenção contanto que elas 15 se situem dentro do escopo das reivindicações anexas e seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Compósito de catalisador em camadas, caracterizado pelo fato de que compreende: (a) um veículo; (b) uma primeira camada depositada sobre o veículo, a primeira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte; (c) uma segunda camada depositada sobre a primeira camada, a segunda camada compreendendo ródio depositado sobre um suporte; e (d) uma terceira camada depositada sobre a segunda camada, a terceira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte.

2. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que cada uma das três camadas é depositada em uma carga de cerca de 0,2 a cerca de 2,5 g/in³ (0,01 a 0,15 g/cm³).

3. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma camada compreende um componente de armazenagem de oxigênio, tendo um teor de céria na faixa de 3 a 98%, em uma quantidade na faixa de 0,05 a 1,5 g/in³ (0,003 a 0,09 g/cm³).

4. Compósito de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma camada compreende um primeiro componente de armazenagem de oxigênio tendo um primeiro teor de céria e um segundo componente de armazenagem de oxigênio tendo um segundo teor de céria.

5. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações de precedentes, caracterizado pelo fato de que o suporte compreende um óxido metálico compreendendo γ -alumina ou γ -alumina estabilizada por promotor tendo uma área de superfície específica de cerca de 50 a 300 m² /g.

6. Compósito de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a alumina presente em pelo menos uma camada é estabilizada por bária, neodímia, zircônia, lantana, ou combinações destas, a alumina estando presente na pelo menos uma camada em uma carga de cerca de 0,2 a cerca de 2,0 g/in³ (0,012 a 0,12 g/cm³).

7. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações de precedentes, caracterizado pelo fato de que a primeira camada compreende até cerca de 200 g/ft^3 ($0,007 \text{ g/cm}^3$) de paládio e até 70% do paládio total no compósito.

5 8. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a segunda camada compreende até cerca de 50 g/ft^3 ($0,0018 \text{ g/cm}^3$) de ródio e opcionalmente platina em uma carga de até cerca de 50 g/ft^3 ($0,0018 \text{ g/cm}^3$).

10 9. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a terceira camada compreende até cerca de 330 g/ft^3 ($0,012 \text{ g/cm}^3$) ou entre cerca de 100% a 30% do paládio total no compósito.

15 10. Compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o componente de armazenagem de oxigênio compreende um ou mais óxidos de um ou mais metais de terra rara selecionados do grupo consistindo de cério, zircônio praseodímio, lantânio, ítrio, samário, gadolínio, disprósio, itérbio, nióbio, neodímio e misturas de dois ou mais destes.

20 11. Artigo de tratamento de gás de escapamento, caracterizado pelo fato de que compreende:

25 um substrato compreendendo uma extremidade axial de entrada, uma extremidade axial de saída, elementos de parede tendo um comprimento estendendo-se entre a extremidade de entrada axial até a extremidade axial de saída e uma pluralidade de canais axialmente fechados definidos pelos elementos de parede; e

 um catalisador compósito de entrada depositado sobre os elementos de parede adjacentes à extremidade de entrada axial e tendo um comprimento estendendo-se a menos do que o comprimento da parede dos elementos de parede, em que o catalisador compósito de entrada compreende

o catalisador compósito como definido na reivindicação 1.

12. Artigo de tratamento de gás de escapamento de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um catalisador compósito de saída adjacente à extremidade axial de saída e tendo
5 um comprimento estendendo-se por menos do que o comprimento dos elementos de parede, o catalisador compósito de saída compreende uma primeira camada depositada sobre o veículo, a primeira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte e uma segunda camada depositada sobre a primeira camada, a segunda camada compreendendo ródio
10 e opcionalmente platina, depositados sobre um suporte.

13. Método para tratar um gás compreendendo hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, caracterizado pelo fato de que compreende fluir o gás para um membro catalisador e oxidar cataliticamente os hidrocarbonetos e monóxido de carbono e reduzir
15 cataliticamente os óxidos de nitrogênio no gás na presença do membro catalisador, o membro catalisador compreendendo um compósito de catalisador em camadas que compreende: (a) um veículo; (b) uma primeira camada depositada sobre o veículo, a primeira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte; (c) uma segunda camada depositada
20 sobre a primeira camada, a segunda camada compreendendo ródio depositado sobre um suporte; e (d) uma terceira camada depositada sobre a segunda camada, a terceira camada compreendendo paládio depositado sobre um suporte.

FIG. 1

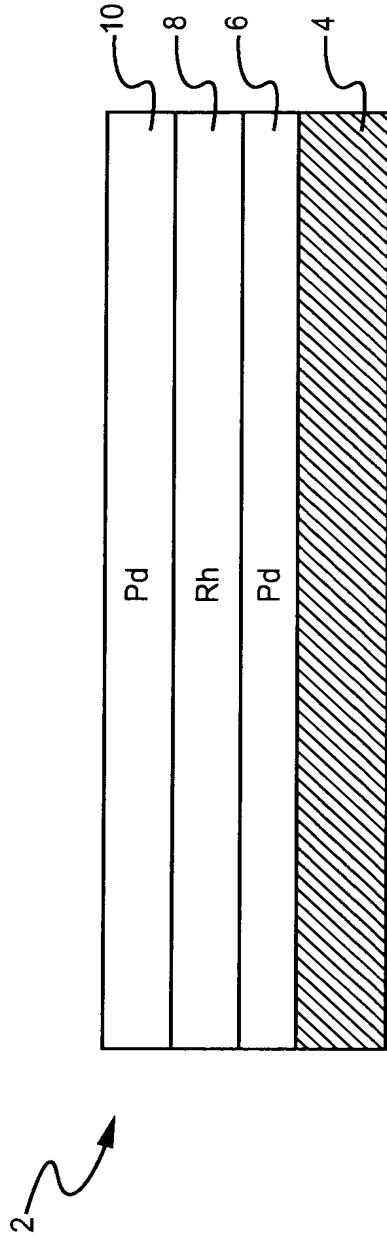
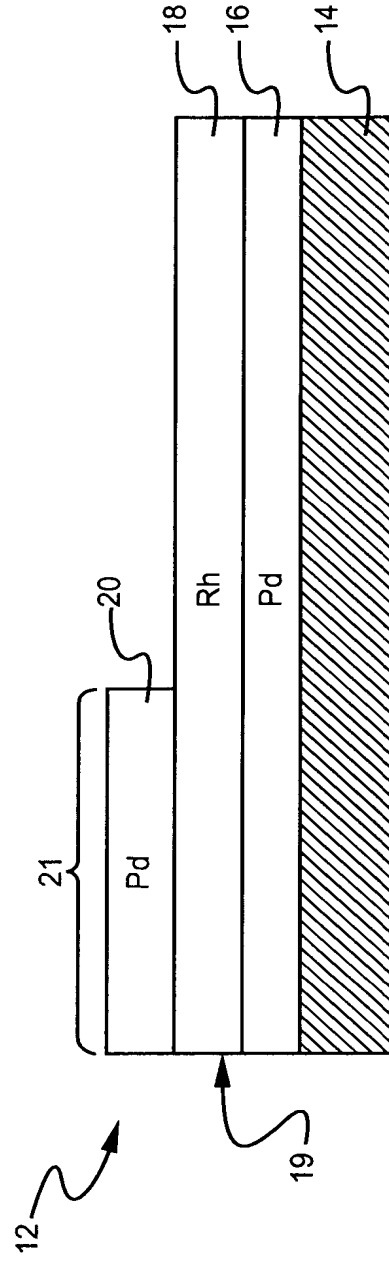


FIG. 2



RESUMO

“COMPÓSITO DE CATALISADOR EM CAMADAS, ARTIGO DE TRATAMENTO DE GÁS DE ESCAPAMENTO, E, MÉTODO PARA TRATAR UM GÁS”

5 Um catalisador de conversão de três vias, em camadas tendo a
capacidade de catalisar simultaneamente a oxidação de hidrocarbonetos e
monóxido de carbono e a redução de óxidos de nitrogênio é divulgado. Em
uma ou mais formas de realização, o catalisador compreende três camadas em
conjunção com um veículo: uma primeira camada depositada sobre o veículo
10 e compreendendo paládio depositado sobre um óxido metálico refratário e um
componente de armazenagem de oxigênio; uma segunda camada depositada
sobre a primeira camada e compreendendo ródio depositado sobre um óxido
metálico refratário e um componente de armazenagem de oxigênio; e uma
15 terceira camada depositada sobre a segunda camada e compreendendo paládio
depositado sobre um óxido metálico refratário.