

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

(21) **PI0619533-4 A2**

(22) Data de Depósito: 14/09/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 23/89
B01D 53/94

(54) Título: CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE DESCARGA E MEMBRO DE CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE DESCARGA

(30) Prioridade Unionista: 09/12/2005 JP 2005-356732

(73) Titular(es): Nippon Steel Materials CO., LTD.

(72) Inventor(es): Kenji Hirano, Shogo Konya, Tsutomu Sugiura

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT JP2006318659 de 14/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/066444de
14/06/2007

(57) Resumo: CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE DESCARGA E MEMBRO DE CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE DESCARGA. A presente invenção refere-se a um catalisador de purificação de gás de descarga e membro de catalisador, superior em desempenho de purificação de gás de descarga e resistência térmica, de custos baixos e que reduz o uso de metais nobres, isto é, um catalisador de purificação de gás de descarga, e membro de catalisador, que usa o mesmo, compreendendo um óxido composto, com uma estrutura substancialmente cristalina do tipo perovskita, e expressa pela seguinte fórmula <1>, na qual estão contidos um ou mais elementos, selecionados de pelo menos Pt, Pd e Rh: $A_{\alpha}B_{1-x}B_xO_{3-\delta}$...<1> (em que A indica um elemento ou uma combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Ba e Sr, B indica um elemento ou uma combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Fe e Co, B indica um elemento ou uma combinação de dois ou mais elementos, selecionados, substancialmente, de Nb, Ta e Ti, α é 0,95 a 1,05, x é 0,05 a 0,3 e δ é um valor determinado de modo a satisfazer condições de carga neutras).



PI0619533-4

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE DESCARGA E MEMBRO DE CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE DESCARGA**".

CAMPO DA TÉCNICA

5 A presente invenção refere-se a um catalisador e a um membro de catalisador para purificar gás de descarga de combustão de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos não queimados (HC).

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

10 Entre os gases descarregados de máquinas de automóveis e outras máquinas de combustão interna, estão incluídos CO, NO_x e HC. Está sendo procurada uma tecnologia de catálise, para converter os mesmos em dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂) ou água (H₂O), de modo a reduzir a quantidade de descarga de CO, NO_x e HC. Essa tecnologia de catálise é necessária não apenas para gás de descarga de máquinas de combustão
15 interna, mas também para outros gases de descarga de combustão.

 Como catalisador de três vias, que purifica, simultaneamente, gás de descarga de automóveis de CO, NO_x e HC, estão sendo amplamente usados catalisadores que combinam Pt, Pd, Rh e outros metais nobres. Esses metais nobres estão contidos como partículas finas sobre a superfície de
20 partículas de íxido, baseado em alumina ativa (γ-alumina). Essas partículas de metais nobres, que contêm partículas de óxido são usadas fixadas nas paredes internas de suportes monolíticos por revestimento, aglutinação etc. Esses catalisadores de três vias são catalisadores de purificação de gás de descarga úteis, que apresentam uma capacidade de purificação de gás de
25 descarga a uma temperatura relativamente baixa. As partículas finas de metal nobre sobre a superfície das partículas de óxido, baseado em alumina ativa sinterizam-se por si mesmas e tornam-se mais grossas, a uma temperatura elevada de cerca de 850°C ou mais etc., com o que a área de superfície específica é reduzida, de modo que há a desvantagem de que o desempenho de purificação de gás de descarga declina com o tempo. Isto é, há a
30 desvantagem de que o catalisador de três vias de metal nobre/íxido, baseado em alumina ativa tem baixa resistência ao calor. Para compensar essa

desvantagem, a prática tem sido calcular a quantidade de deterioração do desempenho do catalisador ao longo do tempo e carregar, antecipadamente, uma quantidade consideravelmente grande de metal nobre nas partículas de óxido, baseado em alumina ativa. Porém, carregar uma quantidade grande de um metal nobre oneroso e raro não é desejável, nem economicamente nem em termos de recursos. Desse modo, em um catalisador de três vias de metal nobre/óxido baseado em alumina ativa, o aperfeiçoamento da resistência térmica e a redução da quantidade de metal nobre contida são as questões em destaque.

10 O método de adicionar uma quantidade apropriada de cério à alumina ativa para o fim de aperfeiçoar a resistência térmica do catalisador de metal nobre/óxido baseado em alumina ativa está descrito, por exemplo, na Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 52-116779 e na Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 54-159391. Mas, o efeito do aperfeiçoamento da resistência térmica não é suficiente. O fato é que a quantidade de metal nobre usada não foi reduzida (Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 63-302950).

Além disso, para a finalidade de aperfeiçoar a resistência térmica, vêm sendo estudados, desde o passado, catalisadores de óxido compostos, com uma estrutura de perovskita (ABX_3), por combinação de um membro de terras raras, superior em estabilidade térmica, e um metal de transição. Por exemplo, é amplamente conhecido que $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ é superior em purificação de HC e CO, mas é deficiente em atividade de purificação de NO_x . Portanto, para aperfeiçoar a atividade de purificação de NO_x , o método de dissolver um metal nobre em um óxido composto, com uma estrutura de perovskita, ou adicionar óxido de cério ou outro óxido de um membro de terras raras, para conter mais de metal nobre, está descrito, por exemplo, na Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 50-83295, Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 50-78567, Publicação de Patente Japonesa (A) No. 58-156349 e Publicação de Patente Japonesa (A) No. 59-162948; Mas, com esse método, o aperfeiçoamento da atividade catalítica e o aperfeiçoamento da resistência térmica não são suficientes (Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 62-269747).

Como catalisador de três vias, destinado a aperfeiçoamento da atividade catalítica e da resistência térmica, é conhecido um catalisador, que consiste em um óxido composto de perovskita do tipo deficiente, com uma área de superfície específica de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ou mais, no qual está contido paládio, sendo que 10 a 50% do paládio estão dissolvidos no óxido composto de perovskita do tipo deficiente e o saldo de paládio é carregado no estado de PdO ou Pd no óxido composto de perovskita do tipo deficiente (Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 62-269747). Observe que da descrição da constituição da invenção e dos exemplos na especificação da invenção referentes ao catalisador, interpreta-se que em um óxido composto de perovskita do tipo deficiente, uma combinação de La e Sr é substancialmente essencial como o membro da posição A. Além disso, um óxido composto de perovskita do tipo deficiente, com uma área de superfície específica de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ou mais, é produzido pelo método da solução chamado de "método de co-precipitação". De acordo com a experiência dos inventores, esse catalisador tem, inicialmente, uma atividade de purificação de NO_x relativamente superior, mas a resistência térmica não é suficiente e manter o mesmo a uma temperatura elevada faz com que o óxido composto de perovskita do tipo deficiente caia em área de superfície específica e a atividade catalítica declina. Além disso, para a produção industrial de um óxido composto de perovskita do tipo deficiente, com área de superfície de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ou mais, um método de solução, tal como o método de co-precipitação é ótimo, mas o método de co-precipitação é problemático e desvantajoso em termos de custos. Além disso, o óxido composto de perovskita do tipo deficiente inclui uma quantidade consideravelmente grande do La, relativamente oneroso (um dos membros de terras raras) (8 partes de La para 2 partes de Sr são consideradas preferíveis), de modo que o catalisador seja desvantajoso em termos de custos, também em relação a isso.

Como outro catalisador de três vias para a finalidade de aperfeiçoamento da resistência térmica e da redução da quantidade de metais nobres, é conhecido um que combina um óxido composto com estrutura de perovskita, que requer a inclusão de alumina ativa, um óxido de terras raras,

e um membro de terras raras como um membro componente de posição A e um metal nobre, selecionado de Pt, Pd e Rh, como ingredientes de catalisador (Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 63-302950). Com esse catalisador, é utilizado um membro de terras raras relativamente oneroso como

5 membro componente essencial do óxido do tipo perovskita. Existe, portanto, uma lacuna para aperfeiçoamento em termos de custos. Observe que da descrição dos exemplos na especificação da invenção, referente ao catalisador, para a produção de um óxido composto com estrutura de perovskita, é usado o método de solução complexo e de alto custo de dissolver sais que

10 contêm os membros componentes em água para obter uma solução aquosa, gerando um precipitado, desidratando e secando o mesmo, depois calcinando o mesmo. Além disso, é descrito que a temperatura de calcinação e endurecimento é de 600 a 650°C, a mais alta, até mesmo de 850°C, e que a área de superfície específica do óxido composto com estrutura de perovskita

15 nesse último é de 10 m²/g. De acordo com a experiência dos inventores, existe o problema de que o óxido composto com estrutura de perovskita produzido por esse método tende a sinterizar-se facilmente a uma temperatura elevada e reagir facilmente com outros óxidos co-presentes em uma fase sólida, para mudar de natureza, e é baixo em resistência térmica.

20 Como catalisador de três vias para a finalidade de aperfeiçoamento da resistência térmica e durabilidade, é conhecido um que consiste em um óxido composto com estrutura de perovskita, constituído de um óxido de metal alcalino-terroso, óxido de lantânio e óxido de cério, contendo um ingrediente de catalisador de metal nobre (Publicação de Patente Japonesa

25 (A) N°. 63-77543). Da descrição dos exemplos na especificação da invenção referente ao catalisador, para a produção de um óxido composto com estrutura de perovskita, é usado o método de solução de dissolver sais, que contêm os membros componentes em água, para obter uma solução aquosa, produzir um precipitado, desidratar e secar o mesmo, depois calcinar o

30 mesmo. A temperatura de calcinação e secagem é de 700°C. Além disso, é conhecido um catalisador separado, constituído de um óxido composto com resistência térmica, um óxido composto com estrutura de perovskita, que

requer a inclusão de um membro de terras raras como membro componente da posição A, e um metal nobre, em presença conjunta (Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 1-168343). Da descrição dos exemplos na especificação da invenção referente ao catalisador, o método da solução é usado para a produção de um óxido composto com estrutura de perovskita. A temperatura de calcinação é de 800°C, enquanto a temperatura de endurecimento típica é de 600°C. Nesses catalisadores, membros de terras raras, relativamente onerosos, são utilizados como membros componentes essenciais do óxido do tipo perovskita. Pelo menos, existe uma lacuna para aperfeiçoamento em termos de custos. Além disso, de acordo com a experiência dos inventores, existe o problema de que o óxido composto com estrutura de perovskita produzido por esse método tende a sinterizar-se facilmente a uma temperatura elevada e reagir facilmente com outros óxidos co-presentes em uma fase sólida, para mudar de natureza, e é baixo em resistência térmica.

Como catalisador de três vias para a finalidade de aperfeiçoamento da resistência térmica e durabilidade, é conhecido um óxido composto com uma estrutura cristalina do tipo perovskita, caracterizada pelo fato de incluir como um membro componente de posição A pelo menos um membro, selecionado de Mg, Ca, Sr, Ba e Ce e um membro de terras raras diferente de Ce e, como um membro componente de posição B, pelo menos um membro selecionado de Cr, Cu, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag e Pt. No âmbito de composição acima, como óxido composto particularmente preferido dos pontos de vista de atividade catalítica, durabilidade à temperatura elevada etc., 16 tipos que não incluem nenhum membro de metal nobre são ilustrados na especificação da invenção referente ao catalisador (Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 3-186346). Na experiência dos inventores, esse catalisador não é necessariamente alto em atividade de decomposição de NO_x. Particularmente, a atividade de decomposição de NO_x, no caso em que nenhum membro de metal nobre está incluído, é consideravelmente mais baixa em comparação com o nível necessário e suficiente como um catalisador de purificação de gás de descarga. Além disso, nesse catalisador, membros de terras raras relativamente onerosos são utilizados como membros compo-

nentes essência do óxido do tipo perovskita, de modo que também há uma lacuna para aperfeiçoamento em termos de custos.

Como um catalisador de três vias destinado a uma ação eficiente, mesmo sob condições de gás de descarga extensamente desviadas da relação estequiométrica de ar-combustível, é conhecido um catalisador que

5 consiste em um óxido composto com estrutura de perovskita, com um membro componente de posição A selecionado de um grupo de membros [A] (La ou Ce) e um grupo de membros [B] (Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, Zn e Ag) e com um membro componente de posição B selecionado de um grupo de membros

10 [C] (Fe, Ni, Cr, Cu, V, Mo, W, Ti, Zr, Nb, Pd, Rh, Ru ou Pt), sustentado sobre um ácido-sólido (zeólito, fosfato de silicato de alumínio cristalino, fosfato de alumínio cristalino, fosfato de alumínio de metal cristalino, alumina, titânio, zircônio, sílica-alumina etc.) (Publicação de Patente Japonesa (A) No. 5-76762). Observe que da descrição dos exemplos na especificação da inven-

15 ção referente ao catalisador, interpreta-se que o óxido composto com estrutura de perovskita necessariamente inclui, substancialmente, o grupo de membros [A] (La ou Ce). Na experiência dos inventores, esse catalisador não tem, necessariamente, uma alta atividade de decomposição de NO_x .

Especificamente, a atividade de decomposição de NO_x , no caso

20 em que nenhum membro de metal nobre está incluído, é consideravelmente mais baixa em comparação com o nível necessário e suficiente como um catalisador de purificação de gás de descarga. Ao utilizar Pd, Rh, Pt ou outro membro de metal nobre como o membro componente de um óxido composto com estrutura de perovskita, a atividade de decomposição de NO_x é aperfei-

25 çoadada, ma é necessário tornar o teor consideravelmente mais alto, para obter o nível necessário e suficiente como um catalisador de purificação de gás de descarga, de modo que isso é desvantajoso em termos de custos e não leva, substancialmente, à economia em metais nobres. Além disso, com esse catalisador, em um óxido composto com estrutura de perovskita, mem-

30 bros de terras raras relativamente onerosos são utilizados como membros componentes substancialmente essenciais. Também nesse ponto, existe uma lacuna para aperfeiçoamento em termos de custos.

Para a finalidade de reduzir a quantidade de metal de atividade catalítica do grupo platina contido e a conservação por longo prazo da atividade catalítica, é conhecido um catalisador caracterizado pela inclusão de um membro do grupo platina (Pd, Pt ou Rh) e um membro de terras raras específico como membros componentes de um óxido composto com estrutura de perovskita (Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 2004-41866, Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 2004-41867 e Publicação de Patente Japonesa (A) N°. 2004-41868). Na experiência dos inventores, ao utilizar Pd, Rh, Pt ou outros membros de metal nobre como membros componentes do óxido composto com estrutura de perovskita, a atividade de decomposição de NO_x é aperfeiçoada em comparação com o caso de não conter quaisquer membros de metal nobre, mas para obter o nível necessário e suficiente como catalisador de gás de descarga, o teor tem de ser tornado consideravelmente alto, de modo que isso é desvantajoso em termos de custos e não leva, substancialmente, a economia de metais nobres. Além disso, com esses catalisadores, em um óxido composto com estrutura de perovskita, membros de terras raras, relativamente onerosos, são utilizados como membros componentes essenciais. Também nesse ponto há uma lacuna para aperfeiçoamento em termos de custos.

20 DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Tal como explicado acima, com relação aos catalisadores para purificar gás de descarga de combustão de CO, NO_x e HC, catalisadores de óxido baseados em metal nobre/alumina ativa têm o problema de resistência térmica insuficiente e dificuldade de redução da quantidade de espécies cataliticamente ativas, isto é, metal nobre. Mesmo entre catalisadores que utilizam um óxido composto com uma estrutura de perovskita, que foram estudados para a finalidade de aperfeiçoamento dos mesmos, existem os problemas de a atividade catalítica ser insuficiente, a resistência térmica ser insuficiente, o método de produção é complexo de alto em custos, e a quantidade de metais nobres não pode ser reduzida suficientemente.

Portanto, os inventores, levando em consideração os problemas acima, tinham como objeto a preparação de um catalisador e membro de

catalisador em um catalisador de purificação de gás de descarga, que combina um óxido composto com uma estrutura substancialmente de perovskita (abaixo, descrito como "óxido do tipo perovskita") e um metal nobre, que não necessita de um membro de terras raras oneroso como um membro componente de óxido do tipo perovskita, alto em atividade como catalisador de purificação de gás de descarga quando contém espécies de metal nobre, mesmo em um estado no qual as partículas de suporte do óxido do tipo perovskita são relativamente grandes, isto é, a área de superfície específica é pequena, e, além disso, de ação eficiente, mesmo se a área de superfície específica for pequena, de modo a não necessitar da produção do suporte de óxido do tipo perovskita pelo método de co-precipitação ou outro método de solução que é complexo e causa um aumento de custos, de modo que, devido a essas características, são superiores em termos de economia de metal nobre e durabilidade à alta temperatura.

A presente invenção tem como seus pontos essenciais o seguinte:

(1) um catalisador de purificação de gás de descarga, caracterizado pelo fato de compreender um óxido composto com uma estrutura cristalina, substancialmente, do tipo perovskita, e expressa pela seguinte fórmula <1>, na qual estão contidos um ou mais membros, selecionados de pelo menos Pt, Pd e Rh:



(onde A indica um elemento ou uma combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Ba e Sr, B indica um elemento ou uma combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Fe e Co, B' indica um elemento ou uma combinação de dois ou mais membros, selecionados, substancialmente, de Nb, Ta e Ti, α é 0,95 a 1,05, x é 0,05 a 0,3 e δ é um valor determinado de modo a satisfazer condições de carga neutras).

Acima, "com uma estrutura cristalina, substancialmente do tipo perovskita", significa que toda ou quase toda a estrutura é uma estrutura cristalina do tipo perovskita, mas a estrutura não está particularmente limitada, mesmo se uma fase de cristal diferente de uma estrutura que não é de perovskita estiver incluída de algum modo, devido ao efeito de impurezas

etc., desde que não haja nenhum efeito adverso quando utilizada como um catalisador de purificação de gás de descarga. Observe que, especificamente, tal como explicado nos exemplos, a potência do pico de difração de raios X da fase de cristal diferente é de 1/10 ou menos da potência do pico de difração devido à estrutura cristalina do tipo perovskita, que aparece próxima ao pico, é usada para supor que a estrutura tenha se tornado uma estrutura substancialmente de perovskita. Além disso, acima, "um membro ou uma combinação de dois elementos, selecionados do grupo que consiste, substancialmente, em Ba e Sr" significa que toda ou quase toda a estrutura é uma combinação de membros selecionados de Ba ou Sr e que a inclusão de uma quantidade precisa de membros de impurezas ou quantidades precisas de membros aditivos não está particularmente limitada na faixa de nenhum efeito negativo, quando utilizado como um catalisador de purificação de gás de descarga. Além disso, acima, o "um membro ou uma combinação de dois ou mais membros, selecionados do grupo que consiste, substancialmente, em Na, Ta e Ti" significa que toda ou substancialmente toda a estrutura é um membro ou uma combinação de dois ou mais membros, selecionados de Nb, Ta ou Ti e a inclusão de uma quantidade precisa de membros de impurezas e/ou quantidades precisas de membros aditivos não está particularmente limitada no âmbito de nenhum efeito negativo, quando utilizado como um catalisador de purificação de gás de descarga.

(2) Catalisador de purificação de gás de descarga, tal como descrito em (1), sendo que o óxido composto tem uma área de superfície específica de menos de 10 m²/g.

(3) Membro de catalisador de purificação de gás de descarga, tal como explicado em (1) ou (2), que inclui, ainda, um aglutinante.

(4) Catalisador de purificação de gás de descarga, tal como descrito em (3), sendo que o aglutinante em um ou nos dois de um óxido ou hidróxi, nos quais não estão incluídos quaisquer membros do grupo platina.

(5) Membro de catalisador de purificação de gás de descarga, no qual o substrato sustenta um catalisador de purificação de gás de descarga, tal como explicado em qualquer um de (1) a (4).

(6) Membro de catalisador de purificação de gás de descarga, tal como explicado em (5), sendo que o substrato é um suporte cerâmico ou metálico.

5 (7) Membro de catalisador de purificação de gás de descarga, tal como explicado em (6), sendo que o suporte cerâmico ou metálico tem um formato alveolar.

O catalisador de purificação de gás de descarga e o membro de catalisador de purificação de gás de descarga da presente invenção são superiores em desempenho na purificação de gás de descarga de CO, NO_x e HC e altos em resistência térmica (durabilidade à temperatura elevada). Além disso, o catalisador de purificação de gás de descarga e o membro de catalisador de purificação de gás de descarga da presente invenção não necessitam de quaisquer membros de terras raras, desse modo economizando metais nobres e podem ser produzidos a um custo baixo. Portanto, o catalisador de purificação de gás de descarga e o membro de catalisador de purificação de gás de descarga da presente invenção são usados para purificação de gás de descarga, incluindo CO, HC e NO_x, de uma máquina de combustão interna de um automóvel etc.

MELHOR MODO PARA REALIZAR A INVENÇÃO

20 A seguir, a presente invenção é explicada em detalhe.

No catalisador da presente invenção, o primeiro ponto importante é que ao fazer a composição do óxido composto com uma estrutura cristalina, substancialmente, do tipo perovskita (chamado, abaixo de "óxido do tipo perovskita", em uma faixa específica para fazer com que o óxido do tipo perovskita contenha um ou mais membros, selecionados de pelo menos Pt, Pd e Rh, para obter um catalisador de purificação de gás de descarga, é obtida uma alta atividade catalítica; o segundo ponto importante é que em partículas do óxido do tipo perovskita do âmbito específico de composição na presente invenção (chamado, abaixo, de "óxido do tipo perovskita da presente invenção"), mesmo se a área de superfície específica for feita de modo menor, é obtida uma alta atividade catalítica, quando combinado com Pt, Pd, Rh etc.; o terceiro ponto importante é que, devido à área de superfície especifi-

ca pequena, a resistência térmica é superior, isto é, podem ser obtidas tanto uma alta atividade catalítica como resistência térmica; o quarto ponto importante é que, devido à área de superfície específica pequena, não há necessidade de produção pelo método de solução e o custo é baixo; e o quinto ponto importante é que é possível obter um óxido do tipo perovskita com as características acima, sem utilizar membros de terras raras relativamente onerosos e o custo é baixo.

Primeiramente, são explicados os primeiro e quinto pontos importantes no catalisador da presente invenção.

10 O catalisador de purificação de gás de descarga descrito em (1) da presente invenção está caracterizado por compreender um óxido composto, com uma estrutura cristalina, substancialmente, do tipo perovskita e expressa por $A_{\alpha}B_{1-x}B'_xO_{3-\delta}$... onde (A indica um membro ou uma combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Ba e Sr, B
15 indica um membro ou uma combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Fe e Co, B' indica um membro ou uma combinação de dois ou mais membros, selecionados, substancialmente, de Nb, Ta e Ti, α é 0,95 a 1,05, x é 0,05 a 0,3 e δ é um valor determinado de modo a satisfazer condições de carga neutras, isto é, é um valor determinado, de modo que a
20 soma das valências dos íons positivos (A, B, B') fica igual à valência dos íons negativos (O)), sobre os quais estão sustentados um ou mais membros, selecionados de pelo menos Pt, Pd e Rh. O óxido composto com essa estrutura cristalina, substancialmente, do tipo perovskita (chamado, abaixo, de "óxido do tipo perovskita da presente invenção") produz uma estrutura cristali-
25 na, considerada uma estrutura cristalina de cristal cúbico, particularmente estável, ou uma estrutura substancialmente cristalina de cristal cúbico, mesmo entre estruturas cristalinas do tipo perovskita e não se modifica em estrutura cristalina, de temperatura normal a pelo menos uma temperatura elevada, de acima de 1200°C. Observe que esse é um dos fatores pelo qual
30 o catalisador da presente invenção é superior em resistência térmica.

Ao usar o membro A (Ba, Sr) e o membro B (Fe, Co) como membro componente de óxido, tal como no óxido do tipo perovskita da pre-

sente invenção, apenas com isso, uma estrutura cristalina do tipo perovskita não pode ser obtida. Portanto, na técnica anterior, parte do membro A foi substituída por membros de terras raras. Isso tem se tornado um fator de elevação de custos. Contrariamente a isso, na presente invenção, como

5 membro B', um ou mais de Nb, Ta e Ti são adicionados. Esses membros têm uma ação especial, que facilita a formação de uma estrutura cristalina do tipo perovskita de cristal cúbico. Portanto, não há necessidade de utilizar membros de terras raras como membros componentes do óxido do tipo perovskita. O âmbito ótimo de teor do membro B, quando expresso por x n

10 fórmula <1> acima, é de 0,05 a 0,3. Se x for menor do que 0,05, uma estrutura cristalina do tipo perovskita de cristal cúbico ou, substancialmente, de cristal cúbico, não pode ser obtida. Além disso, se x estiver acima de 0,3, óxidos diferentes da estrutura cristalina do tipo perovskita são produzidos em uma quantidade significativa e, algumas vezes, têm um efeito negativo sobre

15 o desempenho do catalisador.

Quando um ou mais membros, selecionados de Pt, Pd e Rh estão contidos e a estrutura cristalina do óxido do tipo perovskita é mantida, o Fe ou Co como membro B no óxido do tipo perovskita da presente invenção tem um efeito de apresentar a capacidade de purificação de gás de descar-

20 ga como um catalisador. A faixa ótima do teor está relacionada ao teor do membro b'. Quando expressa por 1-x na fórmula <1> acima, é de 0,7 a 0,95. Quando menor do que 0,7, óxidos diferentes do que a estrutura cristalina do tipo perovskita são produzidos em quantidade significativa e, algumas vezes, têm um efeito negativo sobre o desempenho do catalisador. Além disso,

25 quando acima de 0,95, uma estrutura cristalina do tipo perovskita de cristal cúbico ou, substancialmente, de cristal cúbico, não pode ser obtida. Na presente invenção, Fe e Co também podem ser usados em mistura, mas a relação não é particularmente limitada. Observe que, comparado com Fe, no caso de Co, o catalisador da presente invenção tende a ser um pouco aper-

30 feiçoado em desempenho de purificação de gás de descarga, mas o preço torna-se ligeiramente mais alto.

O Ba ou Sr como membro A no óxido do tipo perovskita da pre-

ente invenção é um membro essencial para que o óxido do tipo perovskita da presente invenção se torne uma estrutura cristalina. Com outros membros alcalino-terrosos, algumas vezes o óxido do tipo perovskita não pode ser obtido devido à relação com a seleção do membro B e membro B'. A faixa ótima do membro A, quando expresso por α na fórmula <1> acima, é de 0,95 a 1,05. Quando fora dessa faixa, são produzidos em quantidade significativa óxidos diferentes da estrutura cristalina do tipo perovskita e, algumas vezes, têm um efeito negativo sobre o desempenho de purificação de gás de descarga. Na presente invenção, também é possível usar Ba ou Sr em mistura, mas a relação não é particularmente limitada. Observe que, comparado com Sr, no caso de Ba, o catalisador da presente invenção algumas vezes é um pouco aperfeiçoado em desempenho de purificação de gás de descarga. Além disso, a temperatura de sinterização das partículas de óxido algumas vezes cai, quando o óxido do tipo perovskita da presente invenção é produzido de um material tal como carbonato de bário.

O óxido do tipo perovskita da presente invenção apresenta um desempenho superior como catalisador de purificação de gás de descarga, tal como ilustrado nos exemplos explicados posteriormente, primeiramente, quando estão contidos um ou mais membros, selecionados de pelo menos Pt, Pd e Rh. Com o óxido do tipo perovskita da presente invenção, sozinho, tal como mostrado nos exemplos comparativos dos EXEMPLOS, o desempenho como catalisador de purificação de gás de descarga é baixo. Além disso, tal como mostrado nos exemplos comparativos dos EXEMPLOS, quando os membros de metal nobre são utilizados como membros componentes do óxido do tipo perovskita, a atividade catalítica é inferior, mesmo se o restante da composição dos membros componentes do óxido do tipo perovskita (na fórmula <1> acima, os grupos de membros indicados como membro A, membro B e membro B') for a mesma. Portanto, no catalisador da presente invenção é necessário que estejam contidos um ou mais membros, selecionados de pelo menos Pt, Pd e Rh. Os membros de metal nobre estão presente na superfície do óxido do tipo perovskita da presente invenção como partículas finas de metal ou óxido, no estado de uso como catali-

sador e não formam membros componentes do óxido do tipo perovskita da presente invenção. Em outras palavras, no catalisador da presente invenção, por ajuste desse estado, a atividade catalítica torna-se mais alta e, portanto, a quantidade de metal nobre pode ser reduzida.

5 No catalisador da presente invenção, o membro de metal nobre (partículas finas) não está particularmente definido em tamanho de partícula e a razão incluída. Observe quanto menor o tamanho de partícula ou quanto maior a razão incluída, tanto melhor a atividade catalítica tende a ficar. O tamanho de partícula e a razão compreendida são selecionados para satisfazer as exigências de desempenho de um catalisador de purificação de gás de
10 descarga.

 No catalisador da presente invenção, ainda, o método de incluir o membro de metal nobre não está particularmente definido. O método usual pode ser usado para o método de incluir o membro de metal nobre. Por exemplo, o catalisador pode ser produzido impregnando uma solução aquosa
15 ou solução de solvente orgânico de um nitrato, cloreto, sal complexo de amina etc. dos membros de metal nobre no óxido do tipo perovskita da presente invenção, depois, secando o óxido por um evaporador a vácuo etc., depois, tratando termicamente o mesmo a uma temperatura elevada, de 600 a
20 850°C ou mais alta, isto é, pelo chamado "método de impregnação". Alternativamente, pode ser produzido imergindo o óxido do tipo perovskita da presente invenção em uma solução de um agente redutor, que age sob aquecimento, e sais dos membros de metal nobre e aquecendo solução, para fazer com que os metais nobres se precipitem sobre o óxido do tipo perovskita por redução, isto é, pelo chamado "método solvotérmico". Alternativa-
25 mente, é possível produzir o catalisador imergindo o óxido do tipo perovskita da presente invenção em uma solução de sais dos membros de metal nobre e adicionando, em gotas, uma solução de agente redutor, de modo a fazer com que os metais nobres se precipitem por redução do óxido do tipo perovskita pelo chamado "método de precipitação por redução".
30

 A seguir, são explicados o segundo e terceiro ponto importante no catalisador da presente invenção.

Nas partículas do óxido do tipo perovskita da presente invenção, tal como é mostrado nos exemplos posteriores, mesmo se a área de superfície específica for pequena, de menos de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, se contiverem um ou mais membros, selecionados de Pt, Pd e Rh, para produzir o catalisador da presente invenção, é apresentado um desempenho superior como catalisador de purificação de gás de descarga. Em outras palavras, no catalisador da presente invenção, as partículas do óxido de tipo perovskita da presente invenção, recebem uma área de superfície específica de menos de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ para aperfeiçoar a resistência térmica e, simultaneamente, possibilitar que seja mantida uma atividade superior como catalisador de purificação de gás de descarga. O mecanismo dessa ação não é claro, mas supõe-se que esteja relacionada ao fato de que a composição do óxido do tipo perovskita, definido na presente invenção e sua estrutura cristalina forma uma estrutura cristalina de cristal cúbico ou o que se supõe ser uma estrutura cristalina, substancialmente, de cristal cúbico. Na presente invenção, o óxido do tipo perovskita da presente invenção tem, de preferência, uma área de superfície específica de menos de $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Se a área de superfície específica for $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ou mais, a resistência térmica tem probabilidade de tornar-se deficiente. Além disso, para aperfeiçoar adicionalmente a resistência térmica, tal como mostrado nos exemplos, é particularmente preferido que a área de superfície específica seja de $6 \text{ m}^2/\text{g}$ ou menos e, além disso, para aperfeiçoar ainda mais a resistência térmica, é particularmente preferido que seja de $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ou menos.

O quarto ponto importante no catalisador da presente é explicado.

No catalisador da presente invenção, o óxido do tipo perovskita da presente invenção não precisa ter uma área de superfície específica grande. Portanto, tal como mostrado nos exemplos posteriores, o catalisador pode ser produzido pelo método de pulverizar a misturar o material sólido e aquecer o mesmo para uma temperatura elevada, isto é, o método de fase sólida. Portanto, não é necessário usar o método de solução complicado e de alto custo. No método de fase sólida, algumas vezes é obtido um material calcinado semelhante a massa, mas, nesse caso, é suficiente pulverizar o

mesmo para partículas, depois, usar as partículas para o catalisador da presente invenção. Na presente invenção, o método de produção do óxido do tipo perovskita não está particularmente limitado.

Além disso, no catalisador da presente invenção, um aglutinante
5 é, de preferência, incluído, em adição ao catalisador da presente invenção, usando o óxido do tipo perovskita acima mencionado. Esse aglutinante liga as partículas do catalisador da presente invenção umas às outras e partículas de qualquer catalisador auxiliar, diferente do catalisador da presente invenção, que esteja co-presente. Além disso, esse aglutinante tem a função de dar uma
10 alta capacidade de ligação, quando o catalisador da presente invenção é carregado sobre o substrato. Devido a isso, nos diversos tipos de substratos, explicados posteriormente, são realizadas fortes ligações entre as partículas e, simultaneamente, uma alta capacidade de ligação no substrato.

Além disso, no catalisador da presente invenção, além do catali-
15 sador da presente invenção, que usa o óxido do tipo perovskita acima mencionado, estão, de preferência, co-presentes, como aglutinante, um ou os dois de um óxido ou hidróxido, no qual não está incluído nenhum grupo platina. O aglutinante desse óxido ou hidróxido, tal como explicado acima, liga as partículas do catalisador etc., umas às outras. Além disso, tem a função
20 de dar uma alta capacidade de ligação, quando o catalisador da presente invenção é carregado sobre um substrato e está presente de modo estável, mesmo sob condições de oxidação a altas temperaturas, de modo que há pouca deterioração de desempenho como um aglutinante. Especificamente, são utilizados, apropriadamente, alumina, alumina ativa, boemita, hidróxido
25 de alumínio, sílica, sílica-alumina, zeólito, ou outros óxido e hidróxidos. Particularmente, alumina ativa é fácil de ser obtida e mais econômica, e, desse modo, é particularmente preferida. Esses óxidos e hidróxidos não precisam funcionar como catalisadores. Portanto, não estão contidos membros do grupo platina. Tal como ilustrado nos exemplos explicados posteriormente, o
30 óxido do tipo perovskita da presente invenção reage apropriadamente com os óxidos e hidróxidos e é ligado devido à composição, à estrutura cristalina e área de superfície específica, mas não reage excessivamente. Portanto,

óxidos e hidróxidos podem ser utilizados apropriadamente.

Observe que na presente invenção não há restrição sobre a co-presença do catalisador da presente invenção com outro catalisador ou uma substância que age separadamente. O "catalisador diferente da presente invenção" significa, por exemplo, um catalisador de óxido baseado em metal nobre/alumina ativa etc. Mas, a presente invenção foi feita para superar as deficiências em catalisadores de óxido baseados em metal nobre/alumina ativa. É desnecessário dizer que a co-presença de um catalisador de óxido baseado em metal nobre/alumina ativa não é uma medida inteligente. Além disso, a "substância que age separadamente" é, por exemplo, óxido de cério ou outra substância absorvedora/liberadora de oxigênio, ou óxido de bário ou hidróxido de bário ou outra substância absorvedora/liberadora de NO_x.

A seguir, é explicado o membro de catalisador de purificação de gás de descarga da presente invenção. O membro de catalisador de purificação de gás de descarga da presente invenção é formado carregando o catalisador da presente invenção acima sobre um substrato. Ao carregar o mesmo sobre um substrato, é possível controlar de modo ótimo a concentração espacial do catalisador e utilizar eficientemente a superfície do catalisador na superfície de contato com o gás de descarga. Além disso, é possível evitar o respingo das partículas de catalisador por ligação com o substrato. Além disso, é obtido o efeito da redução dos efeitos do aumento de temperatura e deterioração por calor, que acompanham a geração de calor por ocasião da reação do catalisador e da queda em temperatura e queda em atividade, que acompanha a absorção de calor.

Como substrato usado para o membro de catalisador de purificação de gás de descarga da presente invenção, pode ser utilizado apropriadamente um suporte cerâmico ou metálico ou um suporte com formatos alveolares. Como cerâmica, é apropriada, por exemplo, cordierita, mas a presente invenção não está limitada à mesma. Além disso, como metal é apropriado, por exemplo, um aço inoxidável baseado em ferrita, superior em resistência à oxidação, mas a presente invenção não está limitada ao mesmo. Quando o suporte cerâmico ou metálico tiver um formato alveolar, a re-

sistência à circulação do gás de descarga pode ser reduzida. Além disso, quando a área efetiva pela qual o catalisador da presente invenção entra em contato com o gás de descarga, aumenta mais, então isso é mais preferido como membro de catalisador de purificação de gás de descarga.

5 Observe que, abaixo, o método de produção e método de utilização do catalisador e membro de catalisador da presente invenção são explicados detalhadamente. Observe que o método de produção e método de utilização do catalisador e membro de catalisador da presente invenção não estão limitados aos mencionados abaixo:

10 (Produção de óxido do tipo perovskita no catalisador da presente invenção)

 Primeiramente, é explicado o caso da produção pelo método de fase sólida.

 Como material do membro A, isto é, o Ba ou Sr, podem ser usa-
15 dos, apropriadamente, BaCO_3 ou SrCO_3 , como material do membro B, isto é, Fe ou Co, podem ser usados, apropriadamente, Fe_2O_3 ou Co_3O_4 , e como material do membro B', isto é Nb, Ta ou Ti, podem ser usados, apropriadamente, Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ou TiO_2 . As quantidades necessárias ds mesmos são pesadas, depois, álcool isopropílico etc. é usado como meio de dispersão
20 para mistura a úmido por um moinho de esferas ou outro oincho (em alguns casos, também pé possível mistura a seco, sem usar um mediod e dispersão). A pasta obtida é fitlrada, secada, triturada (no caso de secagem a úmido, normalmente essa etapa não é necessária), depois, colocado em um recipiente de MgO ou outro recipiente cerâmico e calcinado na atmosfera por
25 diversas horas. A temperatura de calcinação é de 850°C ou mais, tipicamente, é de 1000°C ou por aí. Se essa tempertura de calcinação for acima de 1200°C , o resultado torna-se um material calcinado semelhante a massa, denso. A pulverização algumas vezes torna-se um tanto difícil. Pela operação acima, é obtido um material calcinado em pó ou massa porosa, de modo
30 que o mesmo é pulverizado para obter partículas de óxido do tipo perovskita.

 A seguir, é explicado o caso do uso do método de solução para a produção.

Como materiais do membro A, membro B e membro B', isto é, Ba, Sr, Fe, Co, Nb, Ta e Ti, podem ser utilizados etoxietilatos e outros alcóxidos desses metais. Quantidades necessárias dos materiais são dissolvidas em tolueno ou outro solvente orgânico, para obter uma solução. Durante a agitação, água pura e, em alguns casos, uma solução aquosa de ácido hidrocloreto diluída etc. são adicionadas, em gotas, a essa solução, para causar hidrólise e formar precipitados. Depois disso, o solvente orgânico e a umidade são removidos por destilação sob pressão reduzida, depois, o resíduo é secado, depois, colocado em um recipiente de MgO ou outro recipiente cerâmico e calcinado na atmosfera por diversas horas. A temperatura de calcinação típica é de 850°C ou mais. Depois disso, do mesmo modo como no método de fase sólida, o resultado é pulverizado, para obter partículas de um óxido do tipo perovskita. Observe que se a temperatura de calcinação for alta demais, o resultado torna-se um material calcinado semelhante a massa, denso, que é extremamente difícil de ser pulverizado. Inversamente, se a temperatura de calcinação for baixa, a resistência térmica do catalisador de purificação de gás de descarga torna-se mais deficiente. Portanto, ao produzir o óxido do tipo perovskita da presente invenção pelo método de solução, é necessário um controle preciso das condições de temperatura, mas é preferível ajustar a temperatura de calcinação de modo suficientemente alto, até um grau onde a pulverização é possível.

Método de carregar Pt, Pd e Rh sobre óxido do tipo perovskita em um catalisador da presente invenção

Como material do Pt, Pd ou Rh, pode ser usada, apropriadamente uma solução aquosa de ácido nítrico de platina de dinitrodiamina, solução aquosa de nitrato de paládio, ou solução aquosa de nitrato de ródio. As quantidades necessárias dos mesmos são pesadas para obter uma solução mista. Além disso, uma quantidade predeterminada da solução mista é impregnada em uma quantidade predeterminada de um óxido do tipo perovskita, que é depois secado, utilizando um evaporador rotativo etc. Depois, isso, o resultado é tratado termicamente, a uma temperatura de cerca de 500°C na atmosfera, por diversas horas. Além disso, Ir e outros membros podem

ser carregados de modo similar, selecionando um composto apropriado que dá uma solução aquosa.

Além disso, no catalisador da presente invenção, por exemplo, alumina ativa (alumina γ) pode ser utilizada como o óxido do tipo perovskita e o aglutinante é adicionado ao mesmo. As partículas do catalisador da presente invenção e a alumina ativa foram pesadas em quantidades determinadas e dispersadas em água pura para obter uma pasta. A umidade foi secada por evaporação, depois o resultado foi tratado termicamente a uma temperatura de cerca de 850°C na atmosfera, por diversas horas. O resultado foi pulverizado de acordo com a necessidade. Mas, se o catalisador da presente invenção for carregado junto com um aglutinante sobre um suporte cerâmico ou metálico, a secagem por evaporação e as etapas depois da mesma não precisam necessariamente ser realizadas.

Método de produção e método de utilização do catalisador de purificação de gás de descarga e membro de catalisador da presente invenção

Quando o pó ou partículas do catalisador da presente invenção são usados tais como são, é suficiente utilizar alguma espécie de mecanismo para reter o pó ou partículas sem respingos e circular o gás de descarga. Por exemplo, o método de encaixar os mesmos em um reator em formato tubular entre camadas de lã de quartzo etc. pode ser mencionado com um método específico.

Ao usar as partículas do catalisador da presente invenção junto com um aglutinante e utilizar as mesmas fixadas no suporte, primeiramente, é preparada uma pasta, na qual o catalisador, aglutinante etc. estão dispersados e o suporte cerâmico ou metálico é imerso na mesma. A seguir, o excesso de pasta na superfície do suporte é removido por sopro ou outro método, e o suporte é secado, depois, todo o suporte é tratado termicamente, a uma temperatura de cerca de 850°C na atmosfera, por diversas horas. Observe que no caso de um suporte em formato alveolar, o molde que fixa o suporte em formato alveolar está configurado de tal modo que a pasta é revestida apenas nas paredes internas do suporte, de modo a possibilitar que a pasta seja aspirada. Quanto o suporte que contém o catalisador é em for-

mato de partículas, é suficiente utilizar o mesmo acondicionado em uma coluna, através da qual passa o gás de descarga. Além disso, quando o suporte que contém o catalisador é em formato alveolar, é suficiente utilizar o mesmo fixado ou estacionário dentro da coluna por alguma espécie de método. Por exemplo, envolvendo a circunferência externa do suporte alveolar com lã de isolamento térmico de fibra staple de alumina e colocando a mesma dentro de uma coluna, é possível fixar o suporte alveolar dentro da coluna. Desse modo, quase todo o gás de descarga é circulado através da camada de catalisador para purificação.

10 EXEMPLOS

— Abaixo, são explicados exemplos da presente invenção, mas a presente invenção não está limitada a esses exemplos.

Para o método de difração de raios X de pó, usado para análise da estrutura cristalina do óxido do tipo perovskita nos exemplos, um RAD-2 feito por Rigaku foi usado, enquanto para a fonte de raios X foi usado Cu. A medição foi realizada por uma voltagem de tubo de raios X de 40 kV, uma corrente de 40 mA, um avanço de $0,02^\circ$, e um tempo de retenção de 2 segundos. A forma do cristal foi confirmada usando dados de uso gerais do banco de dados de ASTM etc. Na medição de difração de raios X, quando foi observado um pico de difração, que se acredita dever-se a uma impureza de potência fraca, ou uma estrutura cristalina diferente, se menos 1/10 da potência do pico principal adjacente, foi determinado que era a estrutura do pico principal.

Além disso, para a composição do óxido do tipo perovskita, em cada exemplo, as quantidades carregadas no momento da produção foram usadas, para separadamente disso, foi usada uma análise química para confirmar que as quantidades carregadas dos membros metálicos no composto correspondem às do produto.

A área de superfície específica do catalisador em cada exemplo foi encontrada pelo método de BET baseado na adsorção de gás de nitrogênio usando Belsorb feito por Bel Japan.

Além disso, para avaliação do desempenho catalisador do cata-

lisador em formato de partícula e membro de catalisador, em cada exemplo, foi usado o seguinte método.

Primeiramente, o método de avaliação do desempenho de purificação de gás de descarga do catalisador e membro de catalisador é explicado.

- 5 Primeiramente, o método de avaliação do catalisador sozinho (pó de catalisador, partículas de catalisador) é explicado. O aparelho de avaliação usado no presente era um aparelho de reação do tipo de circulação feito de tubos de aço inoxidável. Gás de modelo da composição da tabela 1 foi introduzido pelo lado de entrada, depois, o mesmo foi circulado na parte
- 10 de reação de purificação de gás de descarga e descarregado para o lado de saída. Aquecendo o gás de modelo por um aquecedor externo e enviando o mesmo para a parte de reação de purificação de gás de descarga, a parte de reação de purificação foi aquecida. A temperatura na parte de purificação, na qual as partículas que contêm o catalisador estão presentes, foi mantida
- 15 em 450 a 500°C por 1 hora, em uma atmosfera das condições estequiométricas na tabela 1, depois resfriadas uma vez para próximo à temperatura normal. A seguir o catalisador (que inclui) partículas foi colocado na coluna do aparelho de avaliação e, enquanto a temperatura era aumentada, as três condições mostradas na tabela 1 (rica → estequiométrica → escassa) foram
- 20 repetidas ciclicamente. A decomposição de NO foi analisada sob as condições ricas, enquanto o CO e os hidrocarbonetos (abaixo, "HC") foram analisados sob condições estequiométricas ao analisar a composição do gás no lado da saída (depois de passar através da parte de catalisador). As características de purificação foram avaliadas encontrando as razões de mudança
- 25 da concentração de CO, HC e No. A velocidade espacial foi ajustada para 10.000 h⁻¹. A medição foi realizada por repetição do ciclo de trocar a composição de gás de entrada, depois, realizando a medição no momento em que a composição de gás de entrada pode ser considerada estável, depois mudando para uma composição de gás de entrada separada e realizando uma
- 30 medição similar. O aparelho de avaliação da presente invenção operou repetidamente, para realizar uma medição após 100 segundos após mudar a composição do gás de entrada e mudar para uma composição de gás de

entrada separada, após 180 segundos.

A seguir, é explicado o desempenho do membro de catalisador constituído do suporte em formato alveolar, sobre o qual o catalisador é carregado. O suporte em formato alveolar sobre o qual o catalisador foi carregado foi mantido em uma atmosfera das condições estequiométricas da tabela 1, a 450 a 500 .C, por 1 hora, depois foi resfriado para próximo à temperatura normal. A seguir, o suporte foi colocado no aparelho de avaliação e examinado em relação a razões de mudanças das concentrações de CO, HC e NO, sob um procedimento e condições similares às acima mencionadas (características de purificação). A velocidade espacial foi de 100.000 h⁻¹. Para CO e HC, a temperatura inicial de decomposição e a temperatura final de decomposição foram encontradas e avaliadas. Na "temperatura de decomposição de NO_x", "D50" é a temperatura onde 50% do NO_x se decompõem e D90 é a temperatura onde 90% do NO_x se decompõem, isto é a a razão de purificação de 50% de temperatura e 90% de temperatura. Além disso "-" mostra que a razão de purificação de NO_x não atinge 50% a 90%.

Além disso, a quantidade do catalisador usada na avaliação do desempenho de purificação dos exemplos e exemplos comparativos foi de 5 a 6 g, convertidos para catalisador em pó no caso de cada pó, esferas cerâmicas e suportes alveolares metálicos. O método de colocar o mesmo no aparelho de avaliação, no caso de pó e esferas cerâmicas, foi de comprimir o mesmo na parte de reação de purificação, depois comprimindo levemente lã de alumina no lado de entrada e no lado de saída e, desse modo, permitindo que o gás seja circulado sem respingos do pó e das esferas de catalisador. Além disso, o método de colocar um suporte alveolar metálico no aparelho de avaliação foi de enrolar a circunferência externa do suporte alveolar com lã de isolamento térmico de fibra staple de alumina, colocar o mesmo dentro de uma coluna e, desse modo, fixar o suporte alveolar dentro da coluna.

Tabela 1

Nome da condição	Modelo de composição do gás antes da purificação (% em vol.)						
	N ₂	CO ₂	C ₃ H ₆	CO	H ₂	O ₂	NO
Rica	82,925	13,8	0,040	2,04	0,68	0,49	0,025
Estequiométrica	84,985	13,8	0,040	0,49	0,17	0,49	0,025
Escassa	83,975	13,8	0,040	0,17	1,50	0,025	

Além disso, a resistência térmica do catalisador nos exemplos foi avaliada pelo seguinte método:

- 5 O membro de catalisador constituído do suporte alveolar, sobre o qual está disposto um catalisador, foi mantido na atmosfera, a 850°C, por 100 horas, depois, foi resfriado uma vez, para próximo da temperatura normal. O mesmo foi mantido em uma atmosfera das condições estequiométricas da tabela 1, a 450 a 500°C por 1 hora, depois, resfriado novamente, para próximo à temperatura normal. O membro tratado termicamente desse modo foi
- 10 avaliado pelo método de avaliação acima e comparado em características com um membro que não foi tratado termicamente a 850°C, por 100 horas. O caso de uma mudança de temperatura, onde a taxa de purificação de NO é de 50, mostrado na tabela 2 como D50 (aumento de D50, devido à deterioração do catalisador), de 20°C ou menos, foi avaliada como uma resistência térmica
- 15 muito boa (◎), de 20 a 50°C, como uma resistência térmica boa (○), e acima de 50°C, como uma resistência térmica deficiente (x).

Exemplo 1

- Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de
- 20 Ba_{0,2}Sr_{0,8}Co_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ}, foi levado a conter Pd, para produzir um catalisador. O mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador. Além disso, foi avaliado o desempenho do catalisador.

Ba_{0,2}Sr_{0,8}Co_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ} foi produzido pelo seguinte método.

- Como materiais para Ba, Sr, Co e Nb, foram usados BaCO₃, SrCO₃, Co₃O₄ e Nb₂O₅ em forma de partículas. Os materiais foram pesados
- 25 para dar uma relação molar de Ba:Sr:Co:Nb = 0,2:0,8:0,9:0,1, foram adicionados a álcool isopropílico (meio de dispersão) e foram misturados a úmido, enquanto eram triturados por um moinho de esferas, para obter uma pasta.

Um filtro de sucção foi usado para separar o material sólido da pasta. O mesmo foi secado a cerca de 120°C por 1 hora. A seguir, o material secado obtido foi triturado, depois colocado em um recipiente cerâmico e calcinado em um forno elétrico, em uma atmosfera a 1050°C por 5 horas, para obter um material calcinado de massa porosa. O material calcinado foi triturado, depois pulverizado a seco por um pilão automático, para obter um óxido da composição de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. O óxido pulverizado tinha um tamanho de partícula médio de 1,2 μm . Depois, esse óxido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, sendo que foi obtido apenas um padrão de difração transparente, apresentando uma estrutura de perovskita cúbica.

A seguir, o $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ acima foi levado a conter Pd, tal como mostrado abaixo.

Uma quantidade predeterminada de uma solução de nitrato de paládio, obtível comercialmente, foi pesada e diluída com água pura, para obter uma solução diluída com um volume de cerca de 100 ml. Essa solução diluída e 100 g de partículas do óxido do tipo perovskita foram colocadas em um evaporador rotativo, depois, tratados primeiramente para remover as bolhas, enquanto eram agitadas por rotação, à temperatura normal, sob uma pressão reduzida. A mistura foi levada novamente para a pressão normal e aquecida para aproximadamente 60 a 70°C, depois a pressão foi reduzida para desidratar e secar a mesma. A mistura foi resfriada para temperatura normal, depois levada de volta para pressão normal, para retirar o material sólido, que depois foi secado a aproximadamente 120°C por 5 horas. O material obtido foi tratamento termicamente na atmosfera, a 500°C por 5 horas, depois, triturado para obter partículas. Devido à operação acima, foi obtido um dos catalisadores da presente invenção, um catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo Pd, com um teor de Pd contido de 0,6% em massa. Abaixo, esse produto produzido desse modo é chamado de "pó de catalisador". Aqui, o pó de catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, que era de 2,2 m^2/g . Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de 1,2 μm .

O pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo Pd, foi usado tal como se segue, para produzir partículas de catalisador. Por relação em massa, o pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo 0,6% em massa de Pd, em 10 partes em massa, γ -alumina (alumina ativa), 5 obtenível comercialmente, em 5 partes em massa, sol de sílica, obtenível comercialmente (nome do produto: Snotex C), em 4 partes em massa, e água pura, em 10 partes em massa, foram bem-misturados, sob agitação. Depois disso, a mistura foi secada a aproximadamente 80°C, depois, secada a aproximadamente 120°C por 5 horas, e o material seco foi triturado. Pela 10 operação acima, foram obtidas as partículas de catalisador da presente invenção, constituídas de pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo 0,6% em massa de Pd, e um aglutinante, constituído pelo óxido presente conjuntamente. Abaixo, o material produzido desse modo é chamado de "partículas de catalisador". Observe que quando as partículas são produ- 15 zidas para avaliação do desempenho do catalisador, sem formar uma pasta de revestimento, explicada posteriormente, a mistura é adicionalmente tratada termicamente na atmosfera, a 800°C por 1 hora, depois pulverizada para obter partículas. Esse catalisador em formato de partículas tem um tamanho de partícula médio de 16,2 μm .

20 A seguir, o pó de catalisador obtido pelo método acima foi disposto sobre um suporte cerâmico em formato de partícula e um suporte metálico em formato alveolar.

Por relação em massa, o pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo 0,6% em massa de Pd, em 10 partes em 25 massa, γ -alumina (alumina ativa), obtenível comercialmente, em 5 partes em massa, sol de sílica, obtenível comercialmente (nome do produto: Snotex C), em 4 partes em massa, água pura, em 7 partes em massa, solução de metilcelulose, obtenível comercialmente (teor de sólido, 2,5% em massa) e um agente antiespumante, em uma quantidade apropriada, foram bem-misturados, sob 30 agitação, para obter uma pasta. Além disso, como outro método, as partículas de catalisador, em 19 partes em massa, água pura, em 7 partes em massa, solução de metilcelulose, obtenível comercialmente (teor de sólido 2,5% em mas-

sa), em 10 partes em massa, e um agente antiespumante, em uma quantidade apropriada, foram bem-misturados, sob agitação, para obter uma pasta.

Como suporte cerâmico em formato de partículas, foram usadas esferas de zircônio, obteníveis comercialmente, com um diâmetro de aproximadamente 1 mm. Uma gaiola de arame de aço, tecida grosseiramente, contendo uma quantidade apropriada das esferas, foi imersa em cada pasta, sob agitação, depois levantada. A gaiola foi pulverizada com ar comprimido, enquanto era sacudida, para soprar o excesso de pasta e secar a mesma. A operação de imersão até a secagem foi repetida três vezes, depois, as esferas foram retiradas e secadas a aproximadamente 120°C por 5 horas, depois foram tratadas termicamente na atmosfera, a 800°C por 1 hora. Devido à operação acima, foram obtidas esferas de zircônio, sobre as quais estava disposto um membro dos catalisadores da presente invenção, isto é, um catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo 0,6% em massa de Pd,. Abaixo, o que é produzido é chamado de um membro de catalisador de um suporte de partículas cerâmicas. A quantidade de catalisador disposta nas esferas de zircônio era de 0,75 g/litro de suporte, supondo que a densidade de volume aparente seja constante, antes e depois da disposição do pó de catalisador e encontrando a quantidade de mudança de massa, antes e depois da disposição do pó de catalisador.

Além disso, como suporte metálico em formato alveolar, foi usado um suporte em formato alveolar, cilíndrico, de aço inoxidável, com um formato predeterminado, com um diâmetro de 25 cm, uma altura de 60 cm, e um tamanho de aberturas das células no corte transversal da estrutura alveolar de 1 mm x 2 mm. Esse suporte em formato alveolar foi disposto verticalmente, uma quantidade em excesso da pasta foi uniformemente formada na superfície da extremidade superior, depois, a pasta foi aspirada da superfície de extremidade inferior do suporte em formato alveolar, para revestir as paredes internas da estrutura alveolar e remover o excesso de pasta. Quando pasta foi depositada na superfície externa do suporte em formato alveolar, a pasta depositada foi removida antes da secagem. Sob prosseguimento da sucção, a superfície da extremidade superior do suporte em formato al-

veolar foi soprada com ar para secar a mesma. O suporte em formato alveolar foi invertido, depois a operação de revestir pasta nas paredes internas do suporte em formato alveolar e secagem da mesma foi realizada novamente. Depois disso, o suporte foi tratado termicamente na atmosfera, a 800°C por 1 hora, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um dos membros de catalisador da presente invenção, isto é, $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo 0,6% em massa de Pd. Observe que a quantidade de Pd fixada no suporte em formato alveolar foi de 0,79 g/litro de suporte.

O pó de catalisador acima, partículas de catalisador e membro de catalisador ou suporte em formato alveolar de aço inoxidável, contendo catalisador, incluindo partículas cerâmicas que contêm o pó de catalisador, foram medidos com relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que, em cada caso, CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C. Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C. Além disso, a decomposição de NO_x e a resistência térmica foram avaliadas. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Exemplo 2

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, foi levado a conter 0,6% em massa de Pd e 0,1% em massa de Ag, para produzir um pó de catalisador. Além disso, o mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao exemplo 1. Aqui, como material contendo Fe, foi usado Fe_3O_4 . O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, sendo que foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

A seguir, o $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ acima foi levado a conter Pd e Ag do mesmo modo tal como no exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo um teor de Pd de 0,6% em massa e um

teor de Ag de 0,1% em massa. Aqui, como o reagente contendo Ag, foi usado o nitrato de prata comercialmente obtível, como uma solução aquosa. O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de 2,4 m²/g. Além disso, esse pó de catalisador
 5 tinha um tamanho de partícula médio de 1,1 µm.

O pó de catalisador obtido, de Ba_{0,7}Sr_{0,3}Fe_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ}, contendo 0,6% em massa de Pd-0,1% em massa de Ag, foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que as quantidades de Pd e Ag fixadas no suporte em formato alveolar eram de 0,73 e
 10 0,12 g/litro-suporte.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C. Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C. Além disso, o desempenho do catalisador em relação à decomposição de NO_x e a resistência térmica foram mostrados na tabela 2.
 15

Exemplo 3

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de Ba_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ}, foi levado a conter 0,2% em massa de Pt, 0,6% em massa de Pd e 0,2% em massa de Rh, para produzir um catalisador. O mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.
 20

Ba_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ} foi produzido por um método similar ao exemplo 1. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.
 25

A seguir, o Ba_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ} acima foi levado a conter Pt, Pd e Rh por um método similar ao exemplo 1, para obter um pó de catalisador de Ba_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ}, contendo Pt, Pd, Rh, com um teor contido de Pt de 0,2% em massa, um teor contido de Pd de 0,6% em massa e um teor
 30

de Rh contido de 0,2% em massa. Aqui, como o reagente contendo Pt, foi usado ácido cloroplatínico, comercialmente obténível, como uma solução aquosa. O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de $2,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,1 \mu\text{m}$.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que as quantidades de Pt, Pd e Rh fixadas no suporte em formato alveolar eram de 0,26, 0,79 e 0,26 g/litro-suporte.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C . Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C . Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Exemplo 4

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,65}\text{Co}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, foi levado a conter 0,5% em massa de Rh e 0,5% em massa de Pd, para produzir um catalisador. Além disso, o mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,65}\text{Co}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao exemplo 1. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

A seguir, o $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,65}\text{Co}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ acima foi levado a conter Rh e Pd por um método similar ao exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,65}\text{Co}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, contendo Rh-Pd, com um teor contido de Rh de 0,5% em massa e um teor de Pd contido de 0,5% em massa. O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que

a mesma era de $3,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,0 \mu\text{m}$.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que as quantidades de Pt e Pd fixadas no suporte em formato alveolar eram de 0,49 e 0,49 g/litro-suporte.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C . Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C . Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Exemplo 5

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, foi levado a conter 0,6% em massa de Rh e 0,1% em massa de Ag, para produzir um catalisador. Além disso, o mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

$\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao exemplo 1. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

A seguir, o $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ acima foi levado a conter Rh e Ag por um método similar ao exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo Rh-Ag, com um teor contido de Rh de 0,6% em massa e um teor de Ag contido de 0,1% em massa. O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,0 \mu\text{m}$.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao e-

xemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que as quantidades de Rh e Ag fixadas no suporte em formato alveolar eram de 0,72 e 0,12 g/litro-suporte.

- 5 O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C. Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C. Além disso, foram avaliadas a decomposição de NOx e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Exemplo 6

- Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Co_{0,3}Fe_{0,6}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$, foi levado a conter 0,1% em massa de Pd e 0,5% em massa de Rh, para produzir um catalisador. Além disso, o mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

- 20 $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Co_{0,3}Fe_{0,6}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar aos exemplos 1 e 2. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

- A seguir, o $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Co_{0,3}Fe_{0,6}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$ acima foi levado a conter Pd e Rh do mesmo modo como no exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Co_{0,3}Fe_{0,6}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$, contendo Pd-Rh, com um teor contido de Pd de 0,1% em massa e um teor de Rh contido de 0,5% em massa. O catalisador obtido foi medido para uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de 2,0 m²/g. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de 1,3 µm.

- 30 Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que as quantidades de Pd e Rh

fixadas no suporte em formato alveolar eram de 0,15 e 0,76 g/litro-suporte.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C. Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C. Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Exemplo 7

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de Ba_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,9}Ta_{0,1}O_{3-δ}, foi levado a conter 0,6% em massa de Pd, 0,1% em massa de Rh e 0,1% em massa de Ru, para produzir um catalisador. O mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

Ba_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,9}Ta_{0,1}O_{3-δ} foi produzido por um método similar ao exemplo 1. Aqui, como material contendo Ta, foi usado Ta₂O₅. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

A seguir, o Ba_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,9}Ta_{0,1}O_{3-δ} acima foi levado a conter Pd, Rh e Ru do mesmo modo como no exemplo 1, para obter um pó de catalisador de Ba_{0,9}Sr_{0,1}Co_{0,9}Ta_{0,1}O_{3-δ}, contendo Pd-Rh-Ru, com um teor contido de Pd de 0,6% em massa, um teor contido de Rh de 0,1% em massa e um teor de Ru contido de 0,1% em massa. Aqui, como o reagente contendo Ru, foi usada uma solução aquosa de ácido nítrico diluído de nitrato de rutênio de nitrossilila. O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de 3,1 m²/g. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de 1,0 μm.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que as quantidades de Pd, Rh e Ru fixadas no suporte em formato alveolar eram de 0,92, 0,15 e 0,15

g/litro-suporte.

- 5 O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C. Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C. Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Exemplo 8

- 10 Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de Ba_{0,34}Sr_{0,7}Co_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-δ}, foi levado a conter 0,6% em massa de Pd para produzir um catalisador. Além disso, o mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

- 15 Ba_{0,34}Sr_{0,7}Co_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-δ} foi produzido por um método similar ao exemplo 1. Aqui, como material contendo Ti, foi usado TiO₂. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

- 20 A seguir, o Ba_{0,34}Sr_{0,7}Co_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-δ} acima foi levado a conter Pd do mesmo modo como no exemplo 1, para obter um pó de catalisador de Ba_{0,34}Sr_{0,7}Co_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-δ}, contendo Pd, com um teor contido de Pd de 0,6% em massa. O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de 2,4 m²/g. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de 1,1 μm.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que a quantidade de Pd fixada no suporte em formato alveolar era de 0,70 g/litro-suporte.

- 30 O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais,

e decompôs-se em 100% a 280°C. Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C. Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

5 Exemplo 9

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, foi levado a conter 0,3% em massa de Pd para produzir um catalisador. Além disso, o mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

10 $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao exemplo 1. Aqui, como material contendo Ti, foi usado TiO_2 . O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

15 A seguir, o $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ acima foi levado a conter Pd por um método similar ao exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$, contendo Pd, com um teor contido de Pd de 0,3% em massa. O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de 2,1 m^2/g . Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de 1,3 μm .

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que a quantidade de Pd fixada no suporte em formato alveolar era de 0,50 g/litro-suporte.

25 O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador, acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C. Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C. Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Exemplo 10

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, foi levado a conter 0,6% em massa de Pd e 0,1% em massa de Ir, para produzir um catalisador. Além disso, o mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar aos exemplos 1 e 2. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

A seguir, o $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ acima foi levado a conter Pd e Ir do mesmo modo como no exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, contendo Pd-Ir, com um teor contido de Pd de 0,6% em massa e um teor de Ir contido de 0,1% em massa. Aqui, como o reagente contendo Ir, foi usada uma solução de complexo de acetato de acetila de irídio. O catalisador obtido foi medido para uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,2 \mu\text{m}$.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que as quantidades de Pd e Ir fixadas no suporte em formato alveolar eram de 0,78 e 0,13 g/litro-suporte.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C . Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C . Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

30 Exemplo 11

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, foi levado a conter 0,6% em massa de Pd para pro-

duzir um catalisador. O mesmo foi usado junto com um catalisador, constituído de partículas de α -alumina, levadas a conter 0,1% em massa de Pd, para produzir um membro de catalisador. Além disso, o desempenho do catalisador foi avaliado.

5 Esse $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao exemplo 1. As partículas de óxido obtidas foram analisadas em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

10 Esse $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi levado a conter Pd do mesmo modo como no exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, com um teor contido de Pd de 0,6% em massa. O catalisador obtido foi medido, aqui, em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,1 \mu\text{m}$.

Por outro lado, o pó de catalisador constituído de partículas de α -alumina, contendo 0,1% em massa de Pd, foi produzido por um método similar ao Exemplo Comparativo 1, explicado posteriormente.

20 O catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ contendo Pd e o catalisador de partículas de α -alumina contendo Pd foram misturados por uma relação de uma relação de massa de 2:1, depois, foi usado um método similar ao Exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo um catalisador, sobre o qual são dispostos, simultaneamente um pó de catalisador de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo Pd e um pó de catalisador de α -alumina, contendo Pd. Observe que a quantidade de Pd fixada no suporte em formato alveolar era um total de 0,71 g/litro-suporte.

25 O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador, acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C . Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C . Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são

mostrados na tabela 2.

Exemplo 12

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, foi levado a conter 0,6% em massa de Pd para produzir um catalisador. Além disso, o mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

$\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao exemplo 1. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

A seguir, o $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi levado a conter Pd por um método similar ao exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contendo Pd, com um teor contido de Pd de 0,6% em massa. O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,3 \mu\text{m}$.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que a quantidade de Pd fixada no suporte em formato alveolar era de 0,73 g/litro-suporte.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C . Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C . Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Exemplo 13

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{Sr}_{0,95}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,09}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, foi levado a conter 0,6% em massa de Pd para produzir um catalisador. Além disso, o mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador, que foi avaliado em relação ao desempenho de catalisador.

$\text{Sr}_{0,95}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,09}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao exemplo 1. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, pelo qual foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

- 5 A seguir, o $\text{Sr}_{0,95}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,09}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ foi levado a conter Pd por um método similar ao exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{Sr}_{0,95}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,09}\text{Ta}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$, contendo Pd, com um teor contido de Pd de 0,6% em massa. O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de $2,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,3 \mu\text{m}$.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que a quantidade de Pd fixada no suporte em formato alveolar era de $0,78 \text{ g/litro-suporte}$.

- 15 O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador acima, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 280°C . Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 300°C . Além disso, foram avaliadas a decomposição de NO_x e a resistência térmica. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Exemplo 14

- Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, produzido por um método similar ao exemplo 1, foi colocado em uma solução de etanol, depois, triturado a úmido por um moinho de esferas planetário por 5 horas. Um filtro de sucção foi usado para separar o material sólido, que foi secado a 120°C por 2 horas. A seguir, o material secado obtido foi triturado, depois pulverizado a seco por um pilão automático, para obter um óxido com a composição de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. O óxido obtido foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, sendo que foi obtido apenas um padrão de difração transparente, apresentando uma estrutura de perovskita cúbica. O mesmo foi levado a

conter Pd por um método similar ao exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ contendo 0,6% em massa de Pd. O catalisador obtido foi medido em relação à área de superfície específica, sendo que a mesma era de $5,9 \text{ m}^2$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,0 \mu\text{m}$.

A seguir, esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1 para produzir um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual o catalisador está disposto, e que foi avaliado em relação à resistência térmica. A quantidade de Pd fixada no suporte em formato alveolar era de $0,73 \text{ g/litro-suporte}$.

Comparado com o caso do exemplo 12, a atividade catalítica inicial (temperaturas de D50 e D90), era aproximadamente 5°C mais baixa do que a temperatura de decomposição de NO_x ou um desempenho superior ao do suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador. A atividade catalítica, depois da avaliação da resistência térmica, era aproximadamente igual à atividade catalítica mostrada pelo suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo o catalisador, depois do teste de resistência térmica, do exemplo 12. A taxa de deterioração era ligeiramente inferior à do exemplo 12, mas a taxa de mudança da temperatura de D50, antes e depois do teste de resistência térmica, era de 20°C ou menos, isto é, foi apresentada uma resistência térmica superior.

Exemplo comparativo 1

Foi produzido um catalisador constituído de γ -alumina, sobre o qual estava contido Pd. O mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador. Além disso, foi avaliado o desempenho do catalisador.

A γ -alumina usada era uma obtenível comercialmente. A mesma foi analisada em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, sendo que não foi observado um padrão de difração mostrando uma estrutura de perovskita cúbica. Pôde ser observado, apenas, um padrão de difração característico de γ -alumina.

A seguir, a γ -alumina foi levada a conter Pd por um método similar ao exemplo 1, para obter um pó de catalisador de γ -alumina, com um teor de

Pd contido de 0,6% em massa. O catalisador obtido foi medido em relação à área de superfície específica, sendo que a mesma era de $90,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,4 \mu\text{m}$.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Porém, as condições para tratamento térmico na atmosfera, depois do revestimento da pasta sobre o suporte em formato alveolar e secagem, foram de 550°C por 1 hora. As condições restantes eram iguais às do exemplo 1. Observe que a quantidade de Pd fixada no suporte em formato alveolar era de $0,82 \text{ g/litro-suporte}$.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, acima, contendo o catalisador, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 290°C . Além disso, HC começou a decompor-se a 250°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 320°C . Além disso, o desempenho do catalisador com relação à decomposição de No_x e à resistência térmica é mostrado na tabela 2. No caso desse exemplo comparativo, a resistência térmica era inferior à dos catalisador dos exemplos.

Exemplo comparativo 2

Foi produzido um catalisador constituído de γ -alumina, sobre o qual estava contido Pt. O mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador. Além disso, foi avaliado o desempenho do catalisador.

A γ -alumina usada era uma obtível comercialmente. A mesma foi analisada em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, sendo que não foi observado um padrão de difração mostrando uma estrutura de perovskita cúbica. Pôde ser observado, apenas, um padrão de difração característico de γ -alumina.

A seguir, a γ -alumina foi levada a conter Pb por um método similar ao exemplo 1, para obter um pó de catalisador de γ -alumina, com um teor de Pt contido de 0,6% em massa. O catalisador obtido foi medido em relação à área de superfície específica, sendo que a mesma era de $93,62 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,4 \mu\text{m}$.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Porém, as condições para tratamento térmico na atmosfera, depois do revestimento da pasta sobre o suporte em formato alveolar e secagem, foram de 550°C por 1 hora. As condições restantes eram iguais às do exemplo 1. Observe que a quantidade de Pb fixada no suporte em formato alveolar era de 0,73 g/litro-suporte.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, acima, contendo o catalisador, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 200°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 290°C. Além disso, HC começou a decompor-se a 290°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 380°C. Além disso, o desempenho do catalisador com relação à decomposição de NO_x e à resistência térmica é mostrado na tabela 2. No caso desse exemplo comparativo, quase não pôde ser observada nenhuma ação de decomposição de NO_x .

Exemplo comparativo 3

$\text{LaFe}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$ foi usado para produzir um membro de catalisador. Além disso, foi avaliado o desempenho do catalisador.

O pó de $\text{LaFe}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$ foi produzido por um método similar ao exemplo 1. Aqui, como material contendo La, foi usado La_2O_3 , enquanto como material contendo Pd, foi usado nitrato de paládio. Além disso, o material calcinado foi pulverizado usando um pilão automático. Observe que Pd não foi carregado tal como no exemplo 1. Esse pó foi medido em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, sendo que foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica. O catalisador obtido foi medido em relação à área de superfície específica, sendo que a mesma era de 2,9 m^2/g . Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de 0,8 μm .

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que a quantidade de Pd fixada no suporte em formato alveolar era de 0,86 g/litro-suporte.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, acima, contendo o catalisador, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 260°C ou mais, e decompôs-se em 100% a 370°C. Além disso, HC começou a decompor-se a 300°C ou mais, e decompôs-se em 100% a uma temperatura de 480°C. Além disso, o desempenho do catalisador com relação à decomposição de No_x e à resistência térmica é mostrado na tabela 2. No caso desse exemplo comparativo, a taxa de decomposição de NO_x não atingiu 90%, mesmo com aumento da temperatura.

10 Exemplo comparativo 4

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{SrFe}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ foi levado a incluir Ag, para produzir um catalisador. O mesmo foi usado para produzir um membro de catalisador. Além disso, foi avaliado o desempenho do catalisador.

15 $\text{SrFe}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao exemplo 1. O óxido obtido por analisado com relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó. A potência do pico principal do padrão de difração, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica, era de menos de 50% da potência de picos derivados de outras estruturas.

20 A seguir, o $\text{SrFe}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ acima foi levado a conter Ag, do mesmo modo como no exemplo 1, para obter um pó de catalisador de $\text{SrFe}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$, com um teor de Ag contido de 0,6% em massa. O catalisador obtido foi medido com relação à área de superfície específica, sendo que a mesma era de 3,5 m^2/g . Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de 1,1 μm ;

25 Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que a quantidade de Ag fixada no suporte em formato alveolar era de 0,77 g/litro-suporte.

30 O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, contendo catalisador, foi medido com relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que tanto CO como HC não se decompõem muito a 250°C

ou mais, mas a taxa de conversão foi de cerca de 50%, mesmo na máxima. Além disso, quase nenhuma atividade de decomposição de NO_x pôde ser observada.

Exemplo comparativo 5

5 $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,09}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ foi usado para produzir um membro de catalisador. Além disso, foi avaliado o desempenho do catalisador.

O pó de $\text{SrCo}_{0,9}\text{Nb}_{0,09}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao exemplo comparativo 3. Esse pó foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, sendo que foi obtido
10 apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica. O catalisador obtido foi medido em relação à área de superfície específica, sendo que a mesma era de $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,1 \mu\text{m}$.

Esse pó de catalisador foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual está disposto um catalisador. Observe que a quantidade de Pd
15 fixada no suporte em formato alveolar era de $0,64 \text{ g/litro-suporte}$.

O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, acima, contendo o catalisador, foi medido em relação ao desempenho de purificação de gás de descarga, sendo que CO começou a decompor-se a 280°C ou mais,
20 e decompôs-se em 100% a 380°C . Além disso, HC começou a decompor-se a 300°C ou mais, e decompôs-se em 100% a uma temperatura de 350°C . Além disso, o desempenho do catalisador com relação à decomposição de No_x e à resistência térmica é mostrado na tabela 2. No caso dos exemplos
25 comparativos, a taxa de decomposição de NO_x não atingiu 90%, mesmo com aumento da temperatura.

Exemplo comparativo 6

Um óxido do tipo perovskita, com uma composição de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi previsto para não conter nenhum metal. O mesmo
30 foi usado para produzir um membro de catalisador. Além disso, foi avaliado o desempenho do catalisador.

- $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ foi produzido por um método similar ao

exemplo 1. Esse pó foi analisado em relação à estrutura cristalina pelo método de difração de raios X de pó, sendo que foi obtido apenas um padrão de difração transparente, mostrando uma estrutura de perovskita cúbica.

- 5 O catalisador obtido foi medido em relação a uma área de superfície específica, sendo que a mesma era de $2,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, esse pó de catalisador tinha um tamanho de partícula médio de $1,3 \mu\text{m}$.

Esse pó foi usado por um método similar ao exemplo 1, para obter um suporte em formato alveolar, de aço inoxidável, sobre o qual estava disposto $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

- 10 O suporte em formato alveolar, de aço inoxidável foi medido em relação ao desempenho de catalisador, sendo que tanto CO como HC começaram a decompor-se ligeiramente a 400°C ou mais, mas quase não pôde ser observada nenhuma atividade de decomposição. Além disso, também nenhuma atividade de decomposição de NO_x pôde ser observada.

15

Tabela 2

	Forma de catalisador	Suporte	Temperatura de decomposição de NO_x *1		D50 após tratamento térmico ($^\circ\text{C}$)	Resistência térmica
			D50($^\circ\text{C}$)	D90($^\circ\text{C}$)		
Exemplo 1	Pó de catalisador	Nenhum	213	233	220	○
			210	231	214	○
	Partículas de catalisador	Partículas cerâmicas	215	234	218	○
	Partículas de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	227	247	229	○
Exemplo 2	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	247	282	251	○
Exemplo 3	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	214	233	220	○
Exemplo 4	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	210	239	233	○
Exemplo 5	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	230	245	231	○
Exemplo 6	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	225	240	229	○
Exemplo 7	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	211	235	220	○
Exemplo 8	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	242	282	242	○

Exemplo 9	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	246	288	248	○
Exemplo 10	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	224	237	228	○
Exemplo 11	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	225	245	230	○
Exemplo 12	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	250	290	255	○
Exemplo 13	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	226	253	236	○
Exemplo comparativo 1	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	215	270	285	X
Exemplo comparativo 2	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	-	-	não avaliado	não avaliado
Exemplo comparativo 3	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	321	-	361	○
Exemplo comparativo 4	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	-	-	não avaliado	não avaliado
Exemplo comparativo 5	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	443	-	450	○
Exemplo comparativo 6	Pó de catalisador	Estrutura alveolar de aço inoxidável	-	-	não avaliado	não avaliado

*Observação 1: Na "temperatura de decomposição de NO_x ", "D50" é a temperatura à qual 50% do NO_x se decompõem e D90 é a temperatura à qual 90% do NO_x se decompõem, isto é, a taxa de purificação é de 50% de temperatura e 90% de temperatura. Além disso, "-" mostra que a taxa de purificação de NO_x não atinge 50% a 90%.

Dos resultados acima dos exemplos e exemplos comparativos, os exemplos da presente invenção são todos superiores em decomposição de gases de CO, HC e NO_x . Na avaliação da resistência térmica, também, todos foram superiores em resistência térmica.

Contrariamente a isso, os exemplos comparativos 1 e 2 são catalisadores constituídos de γ -alumina, sem cristais de estrutura de perovskita, mas que contêm, em cada caso, Pd e Pt. No exemplo comparativo 1, a resistência térmica é insuficiente, enquanto no exemplo comparativo 2, a atividade de decomposição de NO_x é insuficiente. Além disso, o exemplo comparativo 3 é um óxido do tipo perovskita, que não satisfaz a exigência da pre-

sente invenção, isto é, a exigência de $A_\alpha B_{1-x} B'_x O_{3-\delta}$, e o caso de não conter Pd, mas usar $LaFe_{0,95}Pd_{0,05}O_3$ no cristal. Além da baixa atividade de decomposição de NO_x , as temperaturas de decomposição de CO e HC são elevadas. Existem nítidos problemas em características. Além disso, o exemplo comparativo 4 é um exemplo de um óxido composto que não tem uma estrutura de perovskita, isto é, $SrFe_{0,98}Nb_{0,02}O_{3-\delta}$. A capacidade de decomposição é baixa em todos de CO, HC e NO_x . A diferença de desempenho superior do catalisador da presente invenção é nítida. Além disso, o exemplo comparativo 5 é um exemplo de $SrCo_{0,9}Nb_{0,09}Pd_{0,01}O_{3-\delta}$ que não contém Pd, mas inclui o mesmo no cristal, no entanto, satisfaz as outras exigências constitutivas. Os problemas são que a atividade de decomposição de NO_x é baixa e D90 não pode ser obtido. Além disso, o exemplo comparativo é um exemplo de um óxido composto, no qual Pd, Pt ou outro metal das exigências da presente invenção não estão contidos. Não foi obtida quase nenhuma atividade como catalisador.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador de purificação de gás de descarga, caracterizado pelo fato de compreender um óxido composto, com uma estrutura cristalina, substancialmente, do tipo perovskita, e expressa pela seguinte fórmula <1>, na qual estão contidos um ou mais elementos, selecionados de pelo menos Pt, Pd e Rh:



- (em que A indica um elemento ou uma combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Ba e Sr, B indica um elemento ou uma combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Fe e Co, B' indica um elemento ou uma combinação de dois ou mais elementos, selecionados, substancialmente, de Nb, Ta e Ti, α é 0,95 a 1,05, x é 0,05 a 0,3 e δ é um valor determinado de modo a satisfazer condições de carga neutras).

2. Catalisador de purificação de gás de descarga de acordo com a reivindicação 1, sendo que o referido óxido composto tem uma área de superfície específica de menos de 10 m²/g.

3. Membro de catalisador de purificação de gás de descarga como definido na reivindicação 1 ou 2, que inclui, ainda, um aglutinante.

4. Catalisador de purificação de gás de descarga como definido na reivindicação 3, sendo que o referido aglutinante é um ou os dois de um óxido ou hidróxido, no qual não estão contidos elementos do grupo platina.

5. Membro de catalisador de purificação de gás de descarga como definido na reivindicação 1, que compreende um substrato que contém um catalisador de purificação de gás de descarga como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

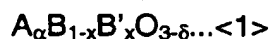
6. Membro de catalisador de purificação de gás de descarga de acordo com a reivindicação 5, sendo que o referido substrato é um substrato cerâmico ou metálico.

7. Membro de catalisador de purificação de gás de descarga de acordo com a reivindicação 6, sendo que o referido suporte cerâmico ou metálico tem um formato alveolar.

RESUMO

Patente de Invenção: "CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE DESCARGA E MEMBRO DE CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE DESCARGA".

5 A presente invenção refere-se a um catalisador de purificação de gás de descarga e membro de catalisador, superior em desempenho de purificação de gás de descarga e resistência térmica, de custos baixos e que reduz o uso de metais nobres, isto é, um catalisador de purificação de gás de descarga, e membro de catalisador, que usa o mesmo, compreendendo
10 um óxido composto, com uma estrutura substancialmente cristalina do tipo perovskita, e expressa pela seguinte fórmula <1>, na qual estão contidos um ou mais elementos, selecionados de pelo menos Pt, Pd e Rh:



(em que A indica um elementos ou uma combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Ba e Sr, B indica um elemento ou uma
15 combinação de dois elementos, selecionados, substancialmente, de Fe e Co, B' indica um elemento ou uma combinação de dois ou mais elementos, selecionados, substancialmente, de Nb, Ta e Ti, α é 0,95 a 1,05, x é 0,05 a 0,3 e δ é um valor determinado de modo a satisfazer condições de carga
20 neutras).