



PI-0621483-5  
PET 020080145902  
DATA-25/11/08

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CATALISADOR PARA PURIFICAÇÃO DE GÁS EXAURIDO, MÉTODO DE REGENERAÇÃO PARA O CATALISADOR, E MECANISMO E MÉTODO PARA A PURIFICAÇÃO DE GÁS EXAURIDO UTILIZANDO O CATALISADOR".**

5 Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um catalisador para purificação de gás exaurido, um método de regeneração do catalisador, e um mecanismo e um método para purificação de gás exaurido utilizando o catalisador.

Antecedentes da Invenção

10 Catalisadores para purificação de gás exaurido foram convencionalmente utilizados para remover componentes prejudiciais tal como gás hidrocarboneto (HC), monóxido de carbono (o CO) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) em gás exaurido de máquinas de automóveis. Como tais catalisadores para purificação de gás exaurido, catalisadores de três modos são conhecidos os quais simultaneamente limpam HC, CO e NO<sub>x</sub> em gás exaurido com-  
15 burido na relação de ar-combustível teórica e são geralmente compostos de: um substrato (substrato de suporte) feito de cordierita, uma chapa de metal ou similares, e formado em uma forma alveolada; um suporte (camada de suporte de catalisador) feito de um pó de alumina ativo, um pó de sílica ou  
20 similares, e formado na superfície de substrato; e um componente de catalisador feito de um metal nobre tal como platina, e suportado no suporte.

Por exemplo, Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº Hei 5-317652 (Documento 1) descreve um catalisador para purificação de gás exaurido produzido suportando-se um óxido de metal alcalino-terroso e  
25 platina sobre um suporte formado de um corpo poroso. Além disso, Publicação do Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº Hei 6-99069 (Documento 2) descreve um catalisador para purificação de gás exaurido que compreende um substrato de suporte e uma camada de componente de catalisador produzido suportando, na superfície do substrato de suporte, com-  
30 ponentes de catalisador de 1 g a 20 g de paládio, de 50 g a 250 g de alumínio, de 10 g a 150 g de óxido de cério, e de 8 g a 50 g de óxido de bário por litro do volume de substrato de suporte. Adicionalmente, a Publicação do

Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº Hei 10-174866 (Documento 3) descreve um catalisador para purificação de gás exaurido que compreende uma primeira camada de catalisador produzido suportando-se pelo menos paládio em um primeiro suporte poroso, e uma segunda camada de catalisador formada na superfície da primeira camada de catalisador e produzido suportando-se pelo menos ródio em um segundo suporte poroso, em que a massa do paládio, na primeira camada de catalisador, por massa unitária do primeiro suporte poroso é maior que a massa do ródio, suportada na segunda camada de catalisador, por massa unitária do segundo suporte poroso.

Entretanto, quando os catalisadores para purificação de gás exaurido como descrito nos Documentos 1 a 3 são expostos em gás exaurido em alta temperatura (particularmente, 800°C ou mais alta), tal problema ocorre, em que a atividade catalítica será abaixada porque as partículas de um metal nobre que tem atividade catalítica tal como platina, ródio ou paládio suportadas em seu suporte são agregadas e em seguida a sinterização (crescimento de partícula) ocorre para diminuir a área de superfície específica.

Além disso, Publicação do Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº 2004-41866 (documento 4) descreve um catalisador para purificação de gás exaurido que compreende um óxido de composto de uma estrutura de perovskita expressa por uma fórmula específica, o óxido de composto incluindo: pelo menos um elemento selecionado dentre elementos de terra-rara que seguramente contêm um elemento de terra-rara e não contêm um elemento de terra-rara capaz de ter uma valência menor que 3; pelo menos um elemento selecionado de A1 e elementos de transição exceto cobalto, paládio e os elementos de terra-rara; e paládio. Entretanto, no catalisador para purificação de gás exaurido como descrito no Documento 4, um metal nobre é dissolvido em sólido em uma estrutura de perovskita e é estável em um estado de oxidação, ao mesmo tempo que propondo o problema que o metal nobre contido em sua estrutura tem uma dificuldade no funcionamento como o sítio ativo de um catalisador, de forma que a atividade catalíti-

ca ainda não seja suficiente.

Além disso, Publicação do Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº 2003-220336 (documento 5) descreve um catalisador para purificação de gás exaurido que compreende um suporte que contém óxido de cério e um metal de catalisador incluindo um metal de transição e um metal nobre e suportado pelo menos no óxido de cério, em que a relação entre a relação atômica do metal de transição para o átomo de cério e a relação atômica do metal de transição para o metal nobre inclui-se em uma faixa especificada. Entretanto, o catalisador para purificação de gás exaurido como descrito no Documento 5 ainda não é suficiente visto que a atividade catalítica é regenerada redispersando um metal nobre por processo de regeneração.

Além disso, Publicação do Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº 2005-270882 (documento 6) descreve um catalisador produzido suportando-se um tipo ou dois tipos ou mais, de partículas de metal de catalisador que incluem um tipo ou dois tipos ou mais, de metais de transição ou óxidos de metal de transição de um número atômico de 10 a 50.000 em um suporte poroso incluindo óxidos de um tipo ou dois tipos ou mais, de céria, céria-zircônia, céria-zircônia-ítria e céria-lantânio-zircônia. Além disso, Publicação do Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº 2002-79053 (documento 7) descreve um catalisador para purificação de gás exaurido produzido revestindo-se uma estrutura tridimensional à prova de fogo de com um componente ativo de catalisador contendo a composição de óxido de zircônio que contém pelo menos um tipo de metais nobres, óxido inorgânico à prova de fogo, cério e lantânio e tem uma única estrutura de óxido de zircônio que tem uma estrutura cristalina de uma forma tetragonal. Além disso, Publicação do Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº 2004-141833 (documento 8) descreve um catalisador para purificação de gás exaurido no qual um metal nobre é suportado em partículas de óxido de metal que contém céria e zircônia, e as partículas de óxido de metal têm uma porção central que contém mais céria que zircônia e uma camada de superfície que contém mais zircônia que céria. Além disso, Publicação do Pedido de Paten-

te Não Examinado Japonês Nº 2004-243177 (documento 9) descreve um catalisador para purificação de gás exaurido no qual um metal nobre é suportado em partículas de óxido de composto que contêm pelo menos  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  em cada partícula em que a relação  $0,5 \leq C_{\text{Zr}}/C_{\text{Ce}} \leq 1,5$  é satisfeita quando  $C_{\text{Ce}}$  representa o % em peso de  $\text{CeO}_2$  do pó de óxido de composto e  $C_{\text{Zr}}$  representa o % em peso de  $\text{ZrO}_2$  do pó de óxido de composto, e em que o metal nobre é suportado no pó de óxido de composto utilizando uma solução salgada de metal nobre aquoso tendo um valor de pH mais baixo que aquele de uma suspensão produzida por imersão do pó de óxido de composto em pura água.

Entretanto, no catalisador como descrito no Documento 6, porque um metal nobre é suportado como um agrupamento para desse modo tentar a estabilização térmica das partículas de metal nobre, há um problema que, se um metal nobre resistente a uma temperatura mais alta é utilizado, a atividade catalítica por quantidade unitária do metal nobre é diminuída. Adicionalmente, em um catalisador para purificação de gás exaurido como descrito no Documento 7, o número dos sítios de manutenção do metal nobre é insuficiente, desse modo propondo o problema do crescimento de grão de metal nobre diminuir a atividade catalítica. Além disso, como os catalisadores para purificação de gás exaurido como descrito nos Documentos 8 e 9 não são uniformes nas composições de cério e zircônia dentro das partículas de suporte, à prova de calor é inferior, e portanto eles têm inibição insuficiente do crescimento de grão do metal nobre. Além disso, nos catalisadores para purificação de gás exaurido como descrito no Documento 6 a 9, a atividade catalítica por quantidade unitária de um metal nobre depois do uso durante um período longo de tempo é insuficiente e a atividade catalítica suficiente não é regenerada por processo de regeneração.

Por outro lado, para resolver o problema da atividade catalítica que é diminuída por sinterização como descrito acima, vários métodos para regenerar catalisadores para purificação de gás exaurido no qual o crescimento de grão é gerado em partículas de metal nobre foram desenvolvidos. Por exemplo, Publicação do Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº

Hei 7-75737 (Documento 10) descreve um método para regenerar um catalisador para purificação de gás exaurido produzido suportando-se um metal nobre como uma espécie ativa em uma matriz porosa inorgânica que contém o halogênio causador para agir no catalisador para gerar um haleto de um metal nobre na matriz e em seguida remover o halogênio do haleto. Entretanto, no método de regenerar um catalisador para purificação de gás exaurido, no qual o halogênio do método é causado para agir no catalisador como descrito no Documento 10, a regeneração do catalisador é muito difícil em um estado no qual o catalisador é instalado em um sistema de exaurido de uma máquina de combustão interna, e há um limite no encurtamento do tempo necessário para o processo de regeneração redispersando o metal nobre crescido no ganho para regenerar a atividade catalítica.

Além disso, Publicação do Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº 2000-202309 (documento 11) descreve um método no qual o tratamento de oxidação é aplicado a um catalisador para purificação de gás exaurido que compreende um suporte que contém pelo menos uma espécie selecionada de óxidos de metal alcalino-terroso e óxidos terrosos raros, e platina suportada no suporte, e subseqüentemente o tratamento de redução é aplicado ao catalisador. Entretanto, até mesmo o método descrito no Documento 11 é insuficiente do ponto de vista da redução de tempo e redução da temperatura, necessárias para o processo de regeneração redispersando as partículas de platina crescidas no ganho para regenerar a atividade catalítica.

#### Descrição da Invenção

A presente invenção foi feita em consideração aos problemas acima descritos nas técnicas convencionais. Um objetivo da presente invenção é fornecer um catalisador para purificação de gás exaurido que possa suficientemente inibir a agregação de partículas de metal nobre para inibir suficientemente o crescimento do grão do metal nobre mesmo que exposto ao gás exaurido em temperatura alta durante um período longo de tempo, desse modo sendo capaz de inibir suficientemente a redução da atividade catalítica e pode redispersar as partículas de metal nobre pouco tempo para

facilmente regenerar a atividade catalítica quando submetidas ao crescimento de grão em uso mesmo que as partículas de metal nobre estejam em uma região de temperatura relativamente baixa, bem como sendo capazes de se regenerar facilmente embora em um estado no qual o catalisador é instalado em um sistema exaurido de uma máquina de combustão interna e um método para regenerar o catalisador para purificação de gás exaurido, e um mecanismo para purificação de gás exaurido e um método para purificação de gás exaurido utilizando o catalisador para purificação de gás exaurido.

Os inventores presentes estudaram seriamente para alcançar o objetivo acima. Como um resultado, os inventores constataram que o crescimento de grão de um metal nobre pode ser inibido surpreendentemente em um período longo por um catalisador específico que tem uma camada de óxido de superfície produzida ligando-se o metal nobre com um cátion de um suporte por um átomo de oxigênio na superfície do suporte sendo capaz de inibir suficientemente a diminuição da atividade catalítica. Além disso, eles constataram que um catalisador pode ser regenerado eficazmente submetendo-se este catalisador para purificação de gás exaurido à oxidação e tratamentos de redução mesmo que o catalisador seja utilizado e um metal nobre seja desenvolvido a partir do grão, depois de ter levado à conclusão da presente invenção.

Um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção é um catalisador para purificação de gás exaurido no qual um metal nobre é suportado em um suporte de óxido de metal, em que

em uma atmosfera de oxidação, o metal nobre existe na superfície do suporte no estado de oxidação alta, e o metal nobre liga-se com um cátion do suporte por um átomo de oxigênio na superfície do suporte para formar uma camada de óxido de superfície, e

em uma atmosfera de redução, o metal nobre existe na superfície do suporte em um estado de metal, e uma quantidade de metal nobre exposta na superfície do suporte, medida por quimioabsorção de CO, é 10% ou mais em relação atômica para uma quantidade total do metal nobre no suporte.

No catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, o metal nobre é preferivelmente pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em platina, paládio e ródio.

5 Além disso, no catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, um valor da energia de ligação dos orbitais 1s de um átomo de oxigênio dentro do suporte preferivelmente indica um valor de 531 eV ou menor.

10 Adicionalmente, no catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, uma eletronegatividade de pelo menos um cátion entre cátions no suporte é preferivelmente mais baixa que aquela de zircônio.

15 Além disso, no catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, é preferível que uma relação molar de um cátion para o metal nobre (cátion/metal nobre) seja 1,5 ou mais, o cátion sendo exposto à superfície do suporte e tendo uma eletronegatividade mais baixa que a eletronegatividade de zircônio.

20 Além disso, no catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, o suporte preferivelmente contém um óxido de composto de zircônia e/ou alumina, e pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em elementos de metal alcalino-terroso, elementos de terra-rara e elementos do grupo 3A, mais preferivelmente contém um óxido de composto de zircônia e/ou alumínio e pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em magnésio, cálcio, bário, lantânio, cério, neodímio, praseodímio, ítrio e escândio.

25 Além disso, não se conhece exatamente por que o objetivo é obtido por um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, porém os inventores presentes especulam como segue. Isto é, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, o suporte de óxido de metal (preferivelmente um suporte no qual a eletronegatividade de um  
30 cátion no suporte de óxido de metal é mais baixa que aquela de zircônio e o valor da energia de ligação dos orbitais 1s do átomo de oxigênio dentro do suporte de óxido de metal indica um valor de 531 eV ou menos) mostra a

interação extremamente forte com um metal nobre. Adicionalmente, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção que compreende um tal suporte, em uma atmosfera de oxidação, uma camada de óxido de superfície é formada, como ilustrado na Figura 1, em que um metal nobre liga um cátion de um suporte por um átomo de oxigênio da superfície do suporte. Da mesma forma, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, porque uma tal camada de óxido de superfície é formada, o crescimento do grão de um metal nobre pode ser inibido suficientemente embora o catalisador seja exposto ao gás exaurido em temperatura alta durante um período longo de tempo. Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, em uma atmosfera de redução, o metal nobre se torna um estado de metal na superfície do suporte e a quantidade de metal nobre exposta à superfície da medida de suporte por quimioabsorção de CO é 10% ou mais em relação atômica para uma quantidade total do metal nobre, e assim o metal nobre que serve como um sítio ativo do catalisador está estavelmente presente na superfície do suporte em um estado de dispersão alta (em um estado altamente disperso como partículas finas), mantendo atividade altamente catalítica.

Além disso, até mesmo quando um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção é utilizado durante um período longo para crescer o grão, um metal nobre exibe interação forte em sua interface com o suporte para formar uma camada de óxido de superfície aquecendo-se o catalisador em uma atmosfera de oxidação que contém oxigênio (preferivelmente aquecido a 500°C a 1000°C) e é gradualmente disperso em um estado disperso na superfície do suporte. Como um resultado, o metal nobre no suporte se torna um estado suportado e altamente dispersado em um estado de óxido por tratamento por oxidação durante um tempo relativamente curto (redispersão). Em seguida, o metal nobre no estado de óxido é reduzido para um estado de metal por tratamento por redução, por meio do qual a atividade catalítica é regenerada.

Um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção preferivelmente satisfaz a Condição (I) abaixo.

< Condição (I) >

O catalisador também inclui um componente de adição suportado no suporte, e contém pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em elementos de metal alcalino-terroso, elementos de terra-rara e elementos do grupo 3A, em que uma quantidade do metal nobre suportado no suporte varia de 0,05% a 2% em massa para a massa do catalisador, e uma relação molar (quantidade de componente de adição/quantidade de metal nobre) de uma quantidade do componente de adição no suportado no suporte para a quantidade do metal nobre varia de 0,5 a 20 em termos de metal.

Quando um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção satisfaz a Condição (I), o componente de adição contém preferivelmente pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em magnésio, cálcio, neodímio, praseodímio, bário, lantânio, cério, ítrio e escândio.

Além disso, neste caso, o catalisador para purificação de gás exaurido preferivelmente compreende ferro suportado no suporte, em que uma relação molar (quantidade de ferro/quantidade de metal nobre) de uma quantidade do ferro no suporte para a quantidade do metal nobre varia de 0,8 a 12 em termos de metal.

Os presentes inventores constataram que, quando um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção satisfaz a Condição (I), a geração do crescimento de grão de um metal nobre pode ser surpreendentemente suficientemente inibida durante um período longo de tempo para desse modo suficientemente inibir a redução da atividade catalítica e também constataram que a adoção de tratamentos de redução e oxidação aplicados a tal um catalisador para purificação de gás exaurido pode encurtar o tempo necessário para o processo de regeneração e diminuir a temperatura, desse modo regenerando eficazmente a atividade catalítica.

Adicionalmente, neste caso, a razão por que o objetivo acima é obtido ainda não está certa, porém os inventores presentes especulam como segue. Isto é, em um catalisador para purificação de gás exaurido que satis-

faz a Condição (I), um óxido de composto (preferivelmente um óxido de composto em que o valor da energia de ligação dos orbitais 1s de oxigênio indica um valor de 531 eV ou menor e a densidade de elétron do oxigênio é alta) de zircônia e/ou alumínio e pelo menos um elemento selecionada a partir do grupo que consiste nos elementos de metal alcalino-terroso, elementos terroso raros e os elementos de grupo 3A mostram interação extremamente forte com o metal nobre. Da mesma forma, porque um material de adição produzido contendo pelo menos um elemento de adição selecionado a partir do grupo que consiste nos elementos de metal alcalino-terroso pelo menos, elementos de terra-rara e os elementos de 3A de grupo é suportado em um suporte, a basicidade do suporte é aumentada, por meio da qual o suporte indica também interação forte com o metal nobre. Portanto, um catalisador para purificação de gás exaurido que satisfaz a Condição (I), mesmo que exposto ao gás exaurido em temperatura alta por muito tempo, o crescimento de grão das partículas de metal nobre pode ser inibido mais suficientemente, desse modo inibindo também suficientemente a redução da atividade catalítica.

Além disso, quando um catalisador para purificação de gás exaurido que satisfaz a Condição (I) é utilizado durante um período longo de tempo para gerar o crescimento de grão, interação forte ocorre na interface entre as partículas de metal nobre suportadas em um estado de crescimento de grão e o suporte. Por causa disto, o aquecimento do catalisador em uma atmosfera de oxidação que contém oxigênio (preferivelmente aquecendo a 500°C a 1000°C) faz o metal nobre formar um óxido de composto e um óxido de metal com o suporte, de forma que o metal nobre disperse gradualmente em uma expansão do estado na superfície de suporte. Como um resultado, o metal nobre no suporte se torna um estado altamente dispersado e suportado em um estado de óxido por tratamento por oxidação de tempo relativamente curto (redispersão), e em seguida o metal nobre no estado de óxido é reduzido a um estado de metal por tratamento de redução, por meio do qual a atividade catalítica é regenerada.

Além disso, um catalisador para purificação de gás exaurido da

presente invenção mais preferivelmente satisfaz a Condição (II) abaixo.

< Condição (II) >

O catalisador também compreende ferro suportado no suporte, em que uma quantidade do metal nobre suportado no suporte varia de  
5 0,05% a 2% em massa para a massa do catalisador, e uma relação molar (quantidade de ferro/quantidade de metal nobre) de uma quantidade do ferro suportado no suporte para a quantidade do metal nobre varia de 0,8 a 12 em termos de metal.

Os presentes inventores constataram que, quando um catalisa-  
10 dor para purificação de gás exaurido da presente invenção satisfaz a Condição (II), o crescimento de grão de um metal nobre pode ser inibido surpreendentemente suficientemente durante um período longo de tempo para também suficientemente inibir a redução da atividade catalítica e da mesma forma constataram que um catalisador pode ser eficazmente reproduzido  
15 submetendo-se um tal catalisador para purificação de gás exaurido aos tratamentos de redução e oxidação.

Adicionalmente, neste caso, a razão por que o objetivo é obtido ainda não está certa, porém os presentes inventores especulam como se-  
gue. Isto é, em um catalisador para purificação de gás exaurido que satisfaz  
20 a Condição (II), um óxido de composto (preferivelmente um óxido de composto em que o valor da energia de ligação dos orbitais 1s de oxigênio indica um valor de 531 eV ou menor e a densidade de elétron do oxigênio é alta) de zircônia e/ou alumínio e pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste nos elementos de metal alcalino-terroso, elementos ter-  
25 roso raros e os elementos de grupo 3A mostram interação extremamente forte com o metal nobre. Além disso, ferro (II) é suportado em um suporte que contém este óxido de composto. Da mesma forma, tal ferro prepara uma liga com um metal nobre em uma atmosfera de redução e depósitos na superfície e na periferia de um metal nobre como um óxido em uma atmosfera  
30 de oxidação. Portanto, suportar Fe no suporte torna-se possível também suficientemente inibir o crescimento de grão de um metal nobre em uma atmosfera variável no uso de um catalisador, desse modo sendo capaz de

também suficientemente inibir a deterioração da atividade catalítica. Adicionalmente, em tal catalisador para purificação de gás exaurido, porque o Fe existe na redondeza do metal nobre, a oxidação e redução de um metal nobre se torna fácil, desse modo sendo capaz de melhorar a atividade da reação de purificação de gás exaurido. Em particular, adição de Fe melhora a capacidade de redução. Além disso, quando um catalisador é regenerado utilizando-se o método de regeneração no caso onde um catalisador para purificação de gás exaurido que satisfaz a Condição (II) é utilizado durante um período longo de tempo para desenvolver a partir do grão de um metal nobre, o diâmetro de partícula do metal nobre suportado no suporte pode se tornar mais fino, e desse modo a atividade catalítica pode ser regenerada facilmente e suficientemente.

Além disso, um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção mais preferivelmente satisfaz a Condição (III) abaixo.

15 < Condição (III) >

O suporte é um suporte tendo uma estrutura de fluorita e contendo um óxido de composto de zircônio e pelo menos um elemento de metal incluindo cério e selecionado a partir do grupo que consiste em elementos terroso raros e elementos de metal alcalino-terroso; em que uma quantidade do elemento de metal contida no suporte varia de 51% em mol a 75% em mol em termos de metal relativo ao suporte; uma quantidade de cério contida no elemento de metal está na faixa de 90% em mol ou mais alta em termos de metal relativo ao elemento de metal; e uma quantidade do metal nobre suportada em 100 g do suporte é duas vezes ou menos um valor padrão X e varia de 0,01 g a 0,8 g, o valor padrão X que é calculado pela Equação (1):

$$X = (\sigma/100) \times S/s \div N \times M_{nm} \times 100 \quad (1)$$

onde X representa o valor padrão (unidade: g) da quantidade do metal nobre para 100 g do suporte;  $\sigma$  representa uma probabilidade (unidade: %) em que o elemento de metal é rodeado pelo elemento de metal, a probabilidade  $\sigma$

sendo calculada pela Equação (2):

$$\sigma = M - 50 \quad (2)$$

onde M representa a relação (unidades: % em mol) do elemento de metal contido no suporte; S representa uma área de superfície específica (unidades: m<sup>2</sup>/g) do suporte; s representa uma área unitária (unidades: Å<sup>2</sup>/número) por um cátion, a área unitária s sendo calculada pela Equação (3):  
5 [Fórmula 1]

$$s = \{a^2 + (\sqrt{2}) \times a^2 + (\sqrt{3/2}) \times a^2\} / 3 \div 2 \quad (3)$$

em que a representa uma constante de treliça (unidade: Å); N representa o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  (unidade: número); e  $M_{nm}$  representa o peso atômico do metal nobre suportado no suporte.

10 Os presentes inventores constataram que, quando um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção satisfaz a Condição (III), surpreendentemente, o crescimento do grão de um metal nobre pode ser inibido suficientemente mesmo que o catalisador seja exposto ao gás exaurido em alta temperatura durante um período longo de tempo para  
15 também suficientemente inibir a deterioração da atividade catalítica e da mesma forma constataram que a atividade catalítica pode ser regenerada facilmente por redispersão de um metal nobre mesmo quando o metal nobre é submetido ao crescimento do grão, que a atividade catalítica por quantidade de um metal nobre suportado pode ser suficientemente alta e que o catalisador pode exibir atividade catalítica excelente.  
20

Além disso, neste caso, por que o objetivo acima é obtido ainda não é conhecido exatamente, porém os presentes inventores especulam como segue. Isto é, em um catalisador para purificação de gás exaurido que satisfaz a Condição (III), um óxido de composto de zircônio e pelo menos um  
25 elemento selecionado a partir do grupo que consiste em elementos terroso raros e elementos de metal alcalino-terroso, contendo cério, indica a intera-

ção extremamente forte com um metal nobre. Isto é atribuído à ligação de um metal nobre com cério (Ce) ou um elemento de terra-rara e um elemento de metal alcalino-terroso por oxigênio em uma atmosfera de oxidação. Portanto, o crescimento do grão de um metal nobre pode ser suficientemente inibido mesmo que o catalisador seja exposto ao gás exaurido em temperatura alta por muito tempo, desse modo suficientemente impedindo a deterioração da atividade catalítica.

Adicionalmente, em um catalisador para purificação de gás exaurido que satisfaz a Condição (III), o suporte compreende uma estrutura de fluorita e a relação de cério dentro de um elemento de metal está na faixa como descrito acima, e portanto, uma diminuição na área de superfície específica é inibida suficientemente mesmo em uma atmosfera de temperatura alta desde que o cério exista em um suporte em um estado dissolvido em sólido e o número de sítios capazes de manter um metal nobre por quantidade do suporte torna-se suficiente, por meio do qual o crescimento de grão do metal nobre é suficientemente impedido, desse modo sendo capaz de inibir a deterioração de atividade catalítica. Além disso, porque a quantidade de um metal nobre está na faixa satisfazendo as condições supracitadas, o crescimento de grão atribuível a uma quantidade extra de metal nobre é inibido.

Além disso, quando um catalisador para purificação de gás exaurido que satisfaz a Condição (III) é utilizado durante um período longo de tempo para crescer os grãos, o aquecimento do catalisador em uma atmosfera de oxidação que contém oxigênio (preferivelmente aquecendo a 500°C a 1000°C) faz um metal nobre formar um óxido de composto e um óxido de metal com o suporte, de forma que o metal nobre seja gradualmente disperso em uma extensão da condição na superfície de suporte. Como um resultado, o metal nobre no suporte se torna um estado altamente disperso e suportado em um estado de óxido (redispersão), e em seguida o metal nobre no estado de óxido é reduzido para um estado de metal através de tratamento de redução, por meio do qual a atividade catalítica é regenerada.

Um método de regeneração para um catalisador para purificação

de gás exaurido da presente invenção é um método para aplicar tratamento por oxidação de aquecimento em uma atmosfera de oxidação que contém oxigênio e tratamento de redução para o catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção.

5                   No método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, (i) a temperatura no tratamento por oxidação é preferivelmente de 500°C a 1000°C, e/ou (ii) a concentração de oxigênio na atmosfera de oxidação é preferivelmente 1% em volume ou mais elevado.

10                   Além disso, no método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, o tratamento por oxidação e o tratamento de redução podem ser aplicados ao catalisador para purificação de gás exaurido para em um estado no qual o catalisador é instalado no sistema de exaustão de uma motor de combustão interna.

15                   Além disso, o método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção preferivelmente compreende (iii) uma etapa de montar um sensor de temperatura no catalisador para purificação de gás exaurido e em seguida determinar a extensão de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido na base de um  
20 tempo de operação e uma temperatura detectada pelo sensor de temperatura; e uma etapa de iniciação do processamento de regeneração depois que o catalisador é determinado estar em um estado de deterioração, e/ou compreende (iv) uma etapa para determinar um estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido usando um dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador para determinar o estado de deterioração  
25 do catalisador para purificação de gás exaurido e uma etapa para iniciar o processamento de regeneração após o catalisador ser determinado estar em um estado de deterioração.

30                   Um primeiro aparelho para purificação de gás exaurido da presente invenção compreende, um tubo de alimentação de gás exaurido, um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção colocado dentro do tubo de alimentação de gás exaurido, um sensor de temperatura

montado no catalisador para purificação de gás exaurido, e um meio de controle para determinar a extensão de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido na base de um tempo de operação e uma temperatura detectada pelo sensor de temperatura e, depois que o catalisador foi determinado estar em um estado de deterioração, controlar para iniciar o processamento de regeneração de aplicação do tratamento por oxidação de aquecimento em uma atmosfera de oxidação que contém oxigênio, e tratamento de redução, depois que o catalisador for determinado estar em um estado de deterioração.

Além disso, um segundo aparato para purificação de gás exaurido da presente invenção compreende, um tubo de alimentação de gás exaurido, o catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, o catalisador sendo colocado dentro do tubo de alimentação de exaurido gás, um dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador para determinar o estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido, e um meio de controle para controlar para iniciar processamento de regeneração de aplicar, ao catalisador, tratamento por oxidação de aquecer em uma atmosfera de oxidação que contém oxigênio, e tratamento de redução, depois do estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido ser determinado por meio do dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador.

Além disso, um método para purificação de gás exaurido da presente invenção compreende purificar gás exaurido levando o gás exaurido em contato com um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção.

De acordo com a presente invenção, é possível fornecer um catalisador para purificação de gás exaurido que possa suficientemente inibir agregação de partículas de metal nobre para suficientemente inibir desenvolvimento a partir do grão do metal nobre até mesmo se exposto ao gás exaurido em temperatura elevada durante um período longo de tempo, desse modo sendo capaz de suficientemente inibir a redução de atividade catalítica e pode redispersar as partículas de metal nobre em pouco tempo para

facilmente regenerar a atividade catalítica quando submetido ao desenvolvimento a partir do grão em uso até mesmo se as partículas de metal nobre estão em uma região de temperatura relativamente baixa, bem como é capaz de se regenerar facilmente embora em um estado no qual o catalisador é instalado em um sistema de exaustão de uma motor de combustão interna e um método para regenerar o catalisador para purificação de gás exaurido, e um aparato para purificação de gás exaurido e um método para purificação de gás exaurido que usa o catalisador para purificação de gás exaurido.

#### Breve Descrição dos Desenhos

10                    Figura 1 é um diagrama esquemático que indica um estado de uma camada de óxido de superfície na qual um metal nobre liga um cátion de um suporte por um átomo de oxigênio da superfície do suporte.

15                    Figura 2 mostra um gráfico que indica a relação entre uma área de superfície específica  $S$  de um suporte e um valor padrão  $X$  de uma quantidade de um metal nobre calculada por Equação (1) quando  $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$  ( $M = 60\%$  em mol, constante de treliça  $a = 5.304915\text{Å}$ ) é utilizado como um suporte e Pt ( $M_{nm} = 195,09$ ) como um metal nobre. Além disso, a parte de sombra da Figura 2 indica duas vezes ou menos o valor padrão  $X$  e uma faixa de 0,01 a 0,8 g.

20                    Figura 3 mostra uma fotografia de microscópio eletrônico de transmissão (TEM) do catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 1.

25                    Figura 4 mostra uma fotografia de microscópio eletrônico de transmissão (TEM) do catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo Comparativo 1.

30                    Figura 5 mostra que um gráfico que indica espectros produzidos por Fourier que transforma os espectros de catalisadores EXAFS da borda  $L_3$  do Pt para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 1 e Exemplo Comparativo 1, uma folha de Pt e um pó de  $PtO_2$  para propósitos de referência.

                      Figura 6 mostra um gráfico que indica um espectro produzido por Fourier que transforma o espectro de EXAFS de catalisadores para puri-

ficação de gás exaurido obtido no Exemplo 2.

Figura 7 mostra um gráfico que indica um espectro produzido por Fourier que transforma o espectro de EXAFS de catalisadores para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 3.

5                    Figura 8 mostra um gráfico que indica um espectro produzido por Fourier que transforma o espectro de EXAFS de catalisadores para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 5.

Figura 9 mostra um gráfico que indica um espectro produzido por Fourier que transforma o espectro de EXAFS de catalisadores para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 7.

10                    Figura 10 mostra um gráfico que indica resultados do teste de velocidade de redispersão de platina.

#### Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

Em seguida, a presente invenção será descrita em detalhes de acordo com as modalidades preferidas.

15                    Primeiramente, um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção será apresentado. Em outras palavras, um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção é um catalisador para purificação de gás exaurido no qual um metal nobre é suportado em um suporte de metal-óxido, em que

em uma atmosfera de oxidação, o metal nobre existe na superfície do suporte em estado de oxidação elevado, e o metal nobre se liga com um cátion do suporte por um átomo de oxigênio na superfície do suporte para formar uma camada de óxido de superfície, e

25                    em uma atmosfera de redução, o metal nobre existe na superfície do suporte em um estado de metal, e uma quantidade de metal nobre exposto à superfície do suporte, medida por quimissorção de CO, é 10% de ou mais em relação atômica para uma quantidade completa do metal nobre suportado no suporte.

30                    Em um suporte de óxido de metal relacionado com a presente invenção, o valor da energia de ligação do orbital de oxigênio 1s dentro do suporte de óxido de metal preferivelmente indica um valor de 531 eV ou me-

nor, particularmente preferivelmente indica um valor de 531 eV a 529 eV. Quando um óxido com sua energia de ligação acima de 531 eV é utilizado, a interação entre um metal nobre e um suporte se torna insuficientemente forte e em uma atmosfera de oxidação uma camada de óxido de superfície do metal nobre e o suporte é provável ser ineficientemente formada. Além disso, embora oxidação e tratamentos de redução como descrito abaixo sejam aplicados, um metal nobre em um suporte tende ser insuficientemente redispersado. Por outro lado, quando um óxido de composto com sua energia de ligação menor do que 529 eV, a interação entre o metal nobre e o suporte se torna muito forte, até mesmo se o tratamento de redução for aplicado durante o processamento de regeneração, o metal nobre no suporte tende a dificilmente voltar a um estado ativo.

Os suportes de óxido de metal satisfazendo tais condições incluem, por exemplo, o seguinte:

- 15  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ : 530,04 eV
- $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ : 530,64 eV
- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ : 530 eV
- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ : 529,79 eV.

Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, a eletronegatividade de pelo menos um cátion entre cátions no suporte de óxido de metal é preferivelmente mais baixa do que a eletronegatividade do cátion de zircônio. Quando as eletronegatividades dos cátions dentro do suporte de óxido de metal são mais elevadas do que aquelas do cátion de zircônio, a interação entre o metal nobre e o suporte se torna insuficientemente forte, de forma que seja provável ser difícil eficazmente formar a camada de óxido de superfície do metal nobre e do suporte em uma atmosfera de oxidação, e também o metal nobre no suporte tende a redispersar insuficientemente embora os tratamentos de oxidação e redução descritos abaixo sejam aplicados a este.

30 Adicionalmente, tais suportes de óxido de metal apóia preferivelmente incluem um óxido de composto de alumínio de e/ou zircônia e pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em elementos de

metal de terra alcalina, elementos de terra-rara e os elementos do grupo 3A. Estes elementos de metal alcalino-terroso incluem magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba) e rádio (Ra), e entre este Mg, Ca e Ba são preferíveis do ponto de vista de tendências de interação forte e afinidade forte entre um metal nobre e seu óxido. Além disso, os elementos de terra-rara e os elementos do grupo 3A incluem escândio (Sc), ítrio (I), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), gadolínio (Ga), térbio (Tb), disprósio (Di), itérbio (Ib), lutécio (Lu) e similares, e entre estes La, Ce, Nd, Pr, I e Sc são preferíveis e La, Ce, I e Nd são mais preferíveis, do ponto de vista de tendências de interação forte e afinidade forte entre um metal nobre e seu óxido. Tais elementos de terra-rara e elementos de metal alcalino-terroso de baixa eletronegatividade têm interação forte com um metal nobre e desse modo ligam um metal nobre por um átomo de oxigênio em uma atmosfera de oxidação e inibem transpiração e sinterização de um metal nobre, desse modo suficientemente inibindo a deterioração de um metal nobre servindo como um sítio ativo.

Em tais óxidos de compósito, alumínio e/ou zircônia acima descritos e pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em elementos de metal de terra alcalina, elementos de terra-rara e elementos de grupo 3A precisam formar um óxido de compósito. Em outras palavras, em um estado onde alumina e/ou zircônia e pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em elementos de metal de terra alcalina, elementos de terra-rara e elementos do grupo 3A simplesmente coexistem (por exemplo, onde as partículas de zircônia e/ou alumina e partículas de pelo menos um óxido selecionado do grupo consistindo em óxidos de metal de terra alcalina, óxidos de terra-rara e óxido do grupo 3A, uniformemente dispersos), um metal nobre em um suporte pode ser insuficientemente redisperso quando o processamento de regeneração é aplicado, por meio do qual a atividade catalítica é insuficientemente restaurada (regenerada).

A relação (relação de composição) de alumínio de e/ou de zircônia para pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste nos elementos de metal de terra alcalina, elementos de terra-rara e elementos do

grupo 3A que compõem tais óxidos de compósito, não é particularmente limitada e a proporção de zircônia e/ou alumina dentro de um óxido de compósito é preferivelmente de 5% em massa a 90% em massa, mais preferivelmente de 10% em massa a 70% em massa. Quando a proporção de zircônia e/ou alumina dentro de um óxido de compósito for menor do que limite inferior acima, a área de superfície específica fica pequena, e desse modo não somente o desenvolvimento a partir do grão de partículas de metal nobre não pode ser suficientemente inibido, porém as partículas de metal nobre em um suporte tendem a ser insuficientemente pequenas até mesmo se um método de regeneração da presente invenção descrito abaixo é adotado ou o processamento de regeneração é aplicado. Por outro lado, se a proporção exceder ao limite superior acima, não somente a interação de um metal nobre com um suporte é insuficiente e o desenvolvimento a partir do grão do metal nobre não pode ser suficientemente inibido, porém as partículas de metal nobre no suporte tendem a se tornar insuficientemente pequenas.

Além disso, os suportes de óxido de metal podem também incluir, além dos óxidos de compósito descritos acima, alumínio, zeólito, zircônia e similares como outros componentes. Neste caso, a proporção do óxido de compósito em um suporte de óxido de metal de acordo com a presente invenção é preferivelmente 50% em massa ou mais elevado.

O suporte de acordo com a presente invenção particularmente preferivelmente inclui um óxido de compósito de zircônio e pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em elementos de terra-rara e elementos de metal de terra alcalina, contendo cério e tem uma estrutura de fluorita. Aqui, uma estrutura de fluorita refere-se a um das estruturas cristalinas dos compostos tipo  $AX_2$  (A é um elemento de metal e X é oxigênio), uma estrutura representada por fluorita, e tem uma estrutura de uma face de látice cúbico centrado na qual quatro fórmulas químicas estão contidas em uma treliça de unidade.

Em um tal suporte, uma quantidade do elemento de metal contida em um suporte é preferivelmente em uma faixa de 51% em mol a 75%

em mol em termos de metal para a quantidade do suporte. Além disso, a quantidade de um tal elemento de metal é preferivelmente em uma faixa de 51,5% em mol a 70% em mol, mais preferivelmente em uma faixa de 52% em mol a 65% em mol, particularmente preferivelmente em uma faixa de 52,5% em mol a 65% em mol, em termos de metal, para a quantidade do suporte. Se a quantidade de um tal elemento de metal está abaixo de 51% em mol, o número de sítios que seguram um metal nobre do suporte é diminuído e portanto o metal nobre não pode ser efetivamente mantido e também as partículas de metal nobre no suporte tendem a ser insuficientemente pequenas, embora um método de regeneração da presente invenção descrito abaixo seja adotado e o processamento de regeneração seja aplicado. Por outro lado, se a quantidade de um tal elemento de metal excede a 75% em mol, a proporção de zircônio dentro do óxido de compósito é provável que seja pequena, por meio da qual a área de superfície específica é provável que seja difícil de manter, desse modo sendo provável ser inferior em resistência ao calor.

Adicionalmente, a quantidade de cério contida em um elemento de metal em um tal suporte é 90% em mol ou mais elevado em termos de metal para a quantidade do elemento de metal. Se a quantidade deste cério é menor do que 90% em mol, um elemento de metal além de cério não pode ser dissolvido no sólido em um suporte, levando a tendência de uma diminuição na área de superfície específica.

Além disso, em um tal suporte, o elemento de metal e o zircônio são dissolvidos em sólido para formar uma composição uniforme dentro de uma partícula. Em geral, uma vez que  $CeO_2$  em um suporte extremamente diminui em sua área de superfície específica durante a redução em temperatura elevada, a resistência ao calor tende a ser diminuída se uma distribuição de composição entre zircônio e cério existe em um suporte. Entretanto, uma vez que a composição dentro do suporte se torna uniforme como descrito acima, uma diminuição na área de superfície específica pode ser inibida. Por causa disto, um tal suporte é mais ideal em resistência ao calor.

Além disso, a forma de um suporte de óxido de metal de acordo

com a presente invenção não está particularmente limitada e uma forma de pó é preferível porque a área de superfície específica é aumentada para obter atividade catalítica mais elevada. No caso onde um suporte de óxido de metal é uma forma de pó, a granularidade do suporte (diâmetro de partícula secundário) não é particularmente limitada e preferivelmente em uma faixa de 5  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ . Se o diâmetro de partícula for menor do que o limite mais baixo, a micronização de um suporte se torna cara e também sua manipulação é provável que seja difícil. Por outro lado, se o diâmetro exceder o limite superior, é provável que seja difícil estavelmente formar, em um substrato como descrito abaixo, uma camada de revestimento de um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção.

Além disso, a área de superfície específica de tal um suporte de óxido de metal não é particularmente limitada. Além disso, uma tal área de superfície específica pode ser calculada utilizando-se uma equação de adsorção isotérmica BET como uma área de superfície específica BET de uma curva isotérmica de adsorção.

Adicionalmente, a área de superfície específica de um tal suporte é preferivelmente 1  $\text{m}^2/\text{g}$  ou maior, mais preferivelmente 5  $\text{m}^2/\text{g}$  ou maior, ainda mais preferivelmente 10  $\text{m}^2/\text{g}$  ou maior, particularmente preferivelmente 15  $\text{m}^2/\text{g}$  ou maior. Se a área de superfície específica for menor do que o limite mais baixo, fica difícil suportar uma quantidade adequada de um metal nobre para exibir atividade catalítica suficiente. Além disso, contanto que a resistência ao calor de um suporte possa ser obtida, uma área de superfície específica maior do suporte é preferível, de forma que o limite superior da área de superfície específica não seja particularmente limitado. Além disso, por ser um elemento importante para um suporte não causar uma diminuição na área de superfície específica em uma atmosfera de resistência (atmosfera de temperatura elevada) para manter a atividade catalítica, um suporte, a área de superfície específica do qual é diminuída pela adição de história de calor antecipadamente, pode também ser utilizada como um suporte usado para um tal catalisador. Conseqüentemente, um suporte relacionado com a presente invenção no qual a área de superfície específica é preparada de

modo a ficar abaixo de 80 m<sup>2</sup>/g, também abaixo de 60 m<sup>2</sup>/g, por adição de história de calor com antecedência pode, da mesma forma, ser utilizado. Adicionalmente, uma tal área de superfície específica pode ser calculada usando uma equação de adsorção isotérmica BET como uma área de superfície específica BET de uma curva isotérmica de adsorção.

Além disso, o método para produzir o suporte de acordo com a presente invenção não é particularmente limitado, e, por exemplo, um suporte pode ser obtido por um método como descrito abaixo. Em outras palavras, de uma solução aquosa que contém um sal (por exemplo, sal de nitrato) de vários metais de materiais de partida adequados dos óxidos de composto descritos acima e também um tensoativo (por exemplo, tensoativo não-iônico), como exigido, um co-precipitado do óxido de composto é preparado de modo a ser formado na presença de amônio, e o co-precipitado resultante é filtrado e lavado e em seguida seco, e também calcinado para desse modo obter um suporte que compreende o óxido de composto.

Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, um metal nobre é suportado no suporte. Embora tais metais nobres incluam platina, ródio, paládio, ósmio, irídio, ouro e similares, platina, ródio e paládio são preferíveis do ponto de vista de um catalisador resultante para purificação de gás exaurido que indica atividade catalítica mais elevada, e platina e paládio são preferíveis do ponto de vista de regeneração.

Adicionalmente, um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, em uma atmosfera de oxidação, tem o metal nobre que existe na superfície do suporte em um estado de oxidação elevado e da mesma forma tem uma camada de óxido de superfície formada ligando-se o metal nobre com um cátion do suporte por oxigênio na superfície do suporte. Por causa disto, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, porque o metal nobre que serve como um sítio ativo de um catalisador existe em dispersão elevada na superfície do suporte e suportado na superfície do suporte em um estado estável, o catalisador pode exibir atividade catalítica suficientemente elevada e da mesma forma suficiente-

mente inibir o desenvolvimento a partir do grão de um metal nobre. Além disso, um "estado de oxidação elevado" na presente invenção refere-se a um estado no qual um metal nobre tem uma valência mais elevada do que 0. Adicionalmente, uma "atmosfera de oxidação" refere-se aqui a uma atmosfera de gás na qual a concentração de oxigênio é 0,5% em volume ou mais elevada. Além disso, o estado de oxidação de um metal nobre na superfície de um suporte e um estado de ligação com um suporte pode ser confirmado por adoção de observação TEM (microscópio eletrônico de transmissão) e análise espectral de XAFS (estrutura fina de absorção de raios X).

10 Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, em uma atmosfera de redução, a quantidade de metal nobre exposta à superfície do suporte medida através de quimissorção de CO é 10% de ou mais (mais preferivelmente 15%) em relação atômica para uma quantidade inteira do metal nobre no suporte. Quando a relação atômica relacionada com a quantidade de um metal nobre presente na superfície de um tal suporte é abaixo de 10%, o estado de dispersão do metal nobre presente na superfície de suporte se torna insuficiente para desse modo diminuir a atividade catalítica por quantidade do metal nobre bem como para tender a tornar difícil regenerar a atividade catalítica através de processamento de regeneração. Além disso, na presente invenção, o método descrito na Publicação de Pedido de Patente Não Examinado Japonês Nº 2004-340637, é adotado como tal quimissorção de CO. Adicionalmente, uma "atmosfera de redução" refere-se a uma atmosfera gasosa na qual a concentração de gás redutivo é 0,1% em volume ou mais elevada.

25 Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, a relação molar de um cátion para o metal nobre (cátion/metal nobre) é preferivelmente 1,5 ou mais, o cátion sendo exposto à superfície do suporte e tendo uma eletronegatividade menor do que a eletronegatividade de zircônio. Se a relação molar (cátion/metal nobre) do cátion para o metal nobre está abaixo do limite mais baixo, uma parte do metal nobre tende a duramente sofrer interação com o suporte.

30 Adicionalmente, em um catalisador para purificação de gás e-

xaurido da presente invenção, uma quantidade do metal nobre suportado no suporte preferivelmente em uma faixa de 0,05% em massa a 2% em massa (mais preferivelmente de 0,1% em massa a 0,5% em massa) para a massa do catalisador. Se a quantidade do metal nobre for menor do que limite inferior, atividade catalítica obtida pelo metal nobre é provável que seja insuficiente. Por outro lado, se a quantidade exceder ao limite superior, o custo é grandemente aumentado e o crescimento de grânulo tende a ocorrer facilmente.

Além disso, na presente invenção, é preferido que uma quantidade do metal nobre suportado em 100 g do suporte seja duas vezes ou menos o valor padrão X descrito abaixo e 0,01 g a 0,8 g (mais preferivelmente de 0,02 g a 0,5 g, ainda mais preferivelmente de 0,05 g a 0,3 g). Se a quantidade de um tal metal nobre for menor do que o limite inferior, atividade catalítica obtida pelo metal nobre é provável que seja insuficiente. Por outro lado, se a quantidade exceder ao limite superior, o custo é grandemente aumentado e o desenvolvimento a partir do grão facilmente ocorre, e a atividade catalítica por quantidade do metal nobre tende a diminuir.

Um método para calcular o valor padrão X é expressado através da Equação (1):

$$X = (\sigma / 100) \times S/s \div N \times M_{nm} \times 100 \quad (1)$$

onde X representa o valor padrão (unidade: g) da quantidade do metal nobre para 100 g do suporte;  $\sigma$  representa uma probabilidade (unidade:%) na qual o elemento de metal é cercado pelo elemento de metal, a probabilidade  $\sigma$  sendo calculada pela Equação (2):

$$\sigma = M - 50 \quad (2)$$

em que M representa a relação (unidades: % em mol) do elemento de metal contido no suporte; S representa uma área de superfície específica (unidades:  $m^2/g$ ) do suporte; s representa uma área de unidade (unidades:  $\text{Å}^2/\text{número}$ ) por cátion, a área de unidade s que é calculada pela Equação (3):

## Fórmula 2

$$s = \{a^2 + (\sqrt{2}) \times a^2 + (\sqrt{3}/2) \times a^2\} / 3 \div 2 \quad (3)$$

em que  $a$  representa uma constante de treliça (unidade: Å);  $N$  representa o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  (unidade: número); e  $M_{nm}$  representa o peso atômico do metal nobre suportado no suporte. Preferivelmente, a quantidade do metal nobre suportado em 100 g do suporte é 0,01 g a 0,8 g e é duas vezes ou menos o valor padrão  $X$  (mais preferivelmente 1,5 vezes, ainda mais preferivelmente uma vez). Além disso, quando dois ou mais tipos de metais nobres são suportados, o peso atômico  $M_{nm}$  dos metais nobres é definido como um valor calculado somando todos os valores calculados multiplicando os pesos atômicos dos respectivos metais nobres pelas proporções em uma quantidade inteira dos respectivos metais nobres.

Esta Equação (1) indica uma relação entre o número de sítios para estavelmente manter um metal nobre em um suporte, isto é, o valor padrão  $X$  do metal nobre, e a composição e área de superfície específica do suporte. Se a quantidade de um metal nobre suportado no suporte excede duas vezes o valor padrão  $X$  calculado através de Equação (1) acima, o número dos átomos de metal nobre a ser suportado é maior do que o número de sítios para suportar o metal nobre, por meio do qual os átomos de metal nobre extras estão presentes, sendo provável gerar desenvolvimento a partir do grão e diminuição da atividade catalítica por quantidade de metal nobre. Entretanto, quando a quantidade de um metal nobre suportado no suporte é duas vezes ou menos o valor padrão  $X$ , o metal nobre pode ser redispersado mais facilmente e a atividade catalítica por quantidade do metal nobre pode ser regenerada mais eficazmente, se o processamento de regeneração da presente invenção descrita abaixo for aplicado. Se a quantidade de um metal nobre suportado no suporte se aproximar do valor padrão  $X$ , o número de átomos de metal nobre adequadamente se aproxima do número de sítios para suportar o metal nobre de um suporte, também inibindo o desenvolvimento a partir do grão para desse modo tender a melhorar a regeneração. Além disso, se a quantidade de um metal nobre suportado no suporte se torna o valor padrão  $X$  ou mais baixa, o número de átomos de metal nobre já

pode ser suportado devido a um número maior de sítios para suportar o metal nobre de um suporte, de forma que o metal nobre o possa suficientemente ligar o cátion da superfície do suporte por oxigênio. Portanto, o metal nobre está estavelmente presente sobre a superfície do suporte e da mesma forma é mantido em um estado de dispersão elevada, de forma que o desenvolvimento a partir do grão do metal nobre seja também inibido, por meio de que a atividade catalítica por quantidade do metal nobre fica mais suficiente.

Figura 2 mostra um gráfico que indica a relação entre o valor padrão X da quantidade de um metal nobre na Equação (1) acima e a área de superfície específica S. Além disso, esta Figura 2 mostra um gráfico obtido por cálculo quando um suporte de  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$  (M = 60% em mol, constante de treliça  $a = 5,304915\text{\AA}$ ) e Pt (peso atômico  $M_{\text{nm}}: 195,09$ ) foram utilizados como exemplos.

Adicionalmente, as condições nas quais a quantidade de um metal nobre suportado em 100 g do suporte particularmente até mesmo depois de uso a longo prazo é duas vezes ou menos o valor padrão X calculado através da Equação (1) acima e em uma faixa de 0,01 g a 0,8 g, são preferivelmente adequadas. Por exemplo, até mesmo depois do teste de resistência para manter em uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  durante 5 horas ser realizado em uma atmosfera de gás modelo na qual o gás rico ( $\text{CO}$  (3,75% em volume)/ $\text{H}_2$  (1,25% em volume)/ $\text{H}_2\text{O}$  (3% em volume)/ $\text{N}_2$  (equilíbrio)) e gás escasso ( $\text{O}_2$  (5% em volume)/ $\text{H}_2\text{O}$  (3% em volume)/ $\text{N}_2$  (equilíbrio)) são fluídos 333 cc por minuto para 1,5 g de catalisador alternadamente a cada 5 minutos, a quantidade de um metal nobre em 100 g do suporte preferivelmente atende às condições acima.

Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, o metal nobre é preferivelmente suportado em um suporte em um estado de partícula de grão mais refinado. O diâmetro de partícula de tal metal nobre é preferivelmente 3 nm ou menos, mais preferivelmente 2 nm ou menos. Quando o diâmetro de partícula do metal nobre excede o limite superior, é provável que seja difícil de obter atividade catalítica elevada.

Adicionalmente, o método de suportar o metal nobre no suporte não é particularmente limitado com a exceção que a quantidade de um metal nobre suportado no suporte é ajustada para satisfazer cada das condições acima, e o método seguinte pode ser adotado. Por exemplo, o método envolve levar o suporte em contato com uma solução aquosa que contém um sal (por exemplo, um sal de dinitrodiamina) ou um complexo (por exemplo, um complexo de tetraamina) de um metal nobre preparado tal que a quantidade do metal nobre suportado no suporte satisfaça cada das condições descritas acima, e em seguida secar e também calcinar.

Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, no suporte, também preferivelmente suportado é um componente de adição que contém pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em elementos de metal de terra alcalina, elementos de terra-rara e elementos do grupo 3A. A basicidade de um suporte se torna melhorada preparando-se tal componente de suporte suportado no suporte, por meio de que uma interação mais forte pode ser dada entre o suporte e um metal nobre suportado em seu suporte. Isto torna possível mais suficientemente inibir o desenvolvimento a partir do grão de um metal nobre para poder desse modo suficientemente inibir a deterioração de atividade catalítica. Além disso, uma interação extremamente forte ocorre entre um suporte e um metal nobre como descrito acima preparando-se tal componente de suporte suportado no suporte, tendendo a inibir o desenvolvimento a partir do grão do metal nobre. Até mesmo no caso de desenvolvimento a partir do grão durante uso, o processamento de regeneração é aplicado pelo método de regeneração de um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção descrita abaixo, por meio de que um metal nobre pode ser mais eficazmente redispersado em pouco tempo para regenerar atividade catalítica.

Além disso, o elemento contido em tal componente de adição é preferivelmente pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em magnésio, cálcio, neodímio, praseodímio, bário, lantânio, cério, ítrio e escândio, mais preferivelmente neodímio, bário, ítrio e escândio, a partir a

partir do ponto de vista de ser capaz de melhorar a basicidade de um suporte para mais suficientemente inibir o crescimento do grão bem como mais facilmente restabelecer a atividade catalítica ainda no caso de um metal nobre ter crescimento de grão. Além disso, o componente de adição é aceitável contanto que contenha o elemento anterior. Os exemplos incluem os próprios elementos acima, os óxidos dos elementos acima, os sais dos elementos acima (sais de carbonato, sais de nitrato, sais de citrato, sais de acetato, sais de sulfato), misturas destes, e similares.

Adicionalmente, uma quantidade de tal componente de adição no suporte está em uma faixa de 0,5 a 20 (preferivelmente de 1 a 10) relativo à quantidade do metal nobre em termos de metal em relação molar (quantidade de componente de adição/quantidade de metal nobre). Se esta relação molar for menor que o limite inferior, a quantidade do componente de adição é insuficiente, e portanto a melhoria da basicidade do suporte torna-se difícil, sendo provável diminuir o efeito de inibir mais suficientemente o crescimento do grão do metal nobre. Por outro lado, se a relação molar exceder o limite superior, a área de superfície específica de um suporte é diminuída, tendendo a diminuir a dispersibilidade de um metal nobre.

Além disso, na quantidade de um tal componente de adição suportada no suporte, a quantidade do componente de adição por grama do suporte é preferivelmente de  $1,28 \times 10^{-6}$  a  $1,28 \times 10^{-3}$  mol, mais preferivelmente de  $5,13 \times 10^{-6}$  a  $5,13 \times 10^{-4}$  mol, ainda mais preferivelmente de  $5,13 \times 10^{-6}$  a  $2,56 \times 10^{-4}$  mol, particularmente preferivelmente de  $5,13 \times 10^{-6}$  a  $1,28 \times 10^{-4}$  mol.

Adicionalmente, em um tal componente de adição, a quantidade do componente de adição suportada na superfície exterior do suporte é preferivelmente certamente controlada em uma quantidade pequena do componente de adição, e além disso a partir do ponto de vista de quantidade pequena do componente de adição sendo preferível no custo, o componente de adição é preferivelmente suportado em uma densidade alta nos arredores da superfície exterior do suporte. Em um tal estado, quando o suporte estiver em uma forma de pó, é preferível que 80% ou mais alto do componente de

adição seja suportado em uma região de 30% da superfície exterior para um centro do suporte em uma região entre a superfície exterior do suporte e o centro do suporte.

Além disso, o método de suportar um componente de adição no suporte não está particularmente limitado e, por exemplo, um método de trazer o suporte em contato com uma solução aquosa contendo o sal de elemento (por exemplo, sal de carbonato, sal de nitrato, sal de acetato, sal de citrato, sal de sulfato) ou um complexo e, em seguida, secar e também calcinar pode ser adotado. Além disso, depois que o suporte é tratado por calor quando requerido e estabilizado, o material de adição acima pode ser suportado. Adicionalmente, quando um tal componente de adição é suportado, a ordem de suporte, no suporte, no componente de adição e no metal nobre não está particularmente limitada.

Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, ferro é também preferivelmente suportado no suporte. Suportar Fe desta maneira faz com que o Fe seja ligado com um metal nobre em uma atmosfera de redução. Por outro lado, em uma atmosfera de oxidação, Fe deposita-se como um óxido na superfície e nos arredores de um metal nobre, e portanto, o crescimento do grão do metal nobre pode ser também inibido, por meio do qual a diminuição de atividade catalítica pode tender ser suficientemente inibida. Além disso, quando processo de regeneração que adota o método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção descrito abaixo é aplicado, ele tende a ser possível também micronizar partículas de metal nobre que servem como um sítio ativo e suficientemente regenera a atividade catalítica.

Uma quantidade de tal ferro suportada no suporte está preferivelmente em uma faixa de 0,5 a 12 (mais preferivelmente 0,8 a 12, ainda mais preferivelmente de 1 a 10, particularmente preferivelmente de 1 a 5) em relação molar (quantidade de ferro/quantidade de metal nobre) para a quantidade do metal nobre em termos de metal. Se uma tal relação molar for menor do que o limite inferior, o efeito de inibir o crescimento de grão de um metal nobre é provável ser suficientemente obtido devido a uma quantidade

pequena de ferro. Se a relação exceder o limite superior, ferro excessivamente suportado é provável diminuir a área de superfície específica do suporte, e também diminuir a atividade catalítica porque o ferro reveste a superfície do metal nobre depois de uso de um longo período de tempo. Além disso, o valor do limite superior da relação molar é mais preferivelmente 3, particular e preferivelmente 1,5, a partir a partir do ponto de vista de uma diminuição na área de superfície específica de um suporte e o revestimento da superfície de metal nobre.

Adicionalmente, o limite inferior da quantidade de tal ferro suportado no suporte é preferivelmente  $1,28 \times 10^{-4}$  mol, mais preferivelmente  $2,05 \times 10^{-4}$  mol, ainda mais preferivelmente  $4,10 \times 10^{-4}$  mol, particular e preferivelmente  $5,13 \times 10^{-4}$  mol, para 100 g do suporte. Além disso, o limite superior da quantidade de tal ferro suportado no suporte é preferivelmente  $1,23 \times 10^{-1}$  mol, mais preferivelmente  $5,13 \times 10^{-2}$  mol, ainda mais preferivelmente  $3,10 \times 10^{-2}$  mol, particular e preferivelmente  $1,28 \times 10^{-2}$  mol, para 100 g do suporte.

Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, o estado suportado do ferro suportado no suporte não está particularmente limitado, e o ferro é preferivelmente suportado mais perto do metal nobre. Tornar o ferro suportado mais próximo do metal nobre leva a tendência de uma melhoria maior do efeito de inibir o crescimento de grão do metal nobre e, quando processo de regeneração adotando o método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção descrito abaixo é aplicado, à tendência de ser capaz de micronização mais rápida (redispersão) de regeneração da atividade catalítica servindo como um sítio de atividade para regenerar a atividade catalítica.

Além disso, o método de suportar tal ferro não está particularmente limitado e, por exemplo, um método de trazer o suporte em contato com uma solução aquosa contendo o elemento sal (por exemplo, sal de carbonato, sal de nitrato, sal de acetato, sal de citrato, sal de sulfato) ou um complexo e, em seguida, secar e também calcinar pode ser adotado. Além disso, o suporte de tal ferro pode ser realizado ao mesmo tempo com supor-

te do metal nobre, e, por exemplo, adotar um método de trazer o suporte em contato com uma solução de mistura de uma solução aquosa de um sal de metal nobre e uma solução aquosa de um sal de ferro e em seguida secar e também calcinação pode ser adotado. Além disso, o suporte é, quando re-

5 requerido, tratado por calor e estabilizado e, em seguida, o ferro e metal nobre e similares podem ser suportados aqui.

Assim, quando um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção compreende o suporte, um metal nobre suportado no suporte e ferro suportado no suporte, o estado suportado (estrutura do cata-

10 lisador) do metal nobre e o ferro, suportado no suporte, não está particularmente limitado e o ferro é preferivelmente suportado mais perto do metal nobre. Suportar o ferro mais perto do metal nobres leva à tendência de melhorar o efeito de inibição do crescimento de grão de um metal nobre, por meio da qual tende ser possível a micronizar mais um metal nobre que serve

15 como um sítio ativo quando o processo de regeneração descrito abaixo é aplicado.

Além disso, a forma de um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção não está particularmente limitada e formas tais como uma forma alveolada de um catalisador de monólito e uma forma

20 de pélete de um catalisador de pélete podem ser adotadas. O substrato utilizado aqui não está particularmente limitado, é quando apropriado selecionado de acordo com aplicações de um catalisador resultante e similares, e um substrato de DPF, um substrato de monólito, um substrato de pélete, substrato planar e similares são apropriadamente adotados. Adicionalmente, as

25 propriedades materiais não estão particularmente limitadas, substratos feitos a partir de cerâmicas tal como cordierita, carboneto de silicone e mulita e substratos feitos a partir de metais tal como aço inoxidável contendo cromo e alumínio são adequadamente adotados. Além disso, o método de produzir um tal catalisador não está particularmente limitado e, por exemplo, quando

30 um catalisador de monólito é produzido, um método é adequadamente adotado que envolve formar uma camada de revestimento feita a partir do pó de suporte em um substrato moldado alveolado formado a partir de cordierita ou

uma lâmina de metal e, em seguida, suportar um metal nobre aqui. Além disso, um catalisador de monólito pode ser produzido por um método de suportar um metal nobre no pó de suporte antecipadamente e em seguida formar uma camada de revestimento sobre o substrato utilizando seu pó de suporte de metal nobre.

Adicionalmente, quando um metal nobre suportado em um suporte é desenvolvido a partir do grão devido ao uso durante um período longo em um tal catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção, a aplicação do método de regeneração de um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção descrito abaixo torna-se possível para micronizar (redispersar) as partículas de metal nobre para suficientemente regenerar a atividade catalítica. Além disso, o diâmetro de partícula de um metal nobre suportado em um suporte depois da aplicação de tal processo de regeneração é preferivelmente 3 nm ou abaixo (mais preferivelmente, 2 nm ou abaixo), a partir do ponto de vista de obter a atividade catalítica alta.

Até agora, um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção foi descrito; em seguida, um método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção será mencionado.

Um método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção é um método caracterizado pela aplicação de tratamento por oxidação de aquecimento em uma atmosfera de oxidação contendo oxigênio e tratamento de redução.

Uma atmosfera de oxidação em que o tratamento por oxidação de acordo com a presente invenção é realizado, torna-se possível, contanto que contenha quantidade pequena de oxigênio, oxidar um metal nobre tendo um número correspondente de mols, e a concentração de oxigênio é preferivelmente 0,5% em volume ou mais alta, mais preferivelmente de 1% de a 20% em volume. Se a concentração de oxigênio for menor do que o limite inferior, a redispersão de um metal nobre em um suporte é provável proceder insuficientemente. Por outro lado, quanto mais alta a concentração de

oxigênio, melhor o ponto de vista de oxidação; entretanto, um dispositivo especial tal como um cilindro de oxigênio, é necessário para fazer a concentração de oxigênio exceder 20% em volume que é uma concentração de oxigênio no ar, por meio da qual os custos tendem a aumentar. Além disso, o gás exceto oxigênio em uma atmosfera de oxidação relatada na presente invenção preferivelmente não contém um gás redutivo, e uso de gás nitrogênio ou gás inerte é preferível.

A temperatura de aquecimento no tratamento por oxidação referida na presente invenção pode ser aceitável contanto que a temperatura seja uma temperatura de oxidação de um metal nobre suportado, e a temperatura está preferivelmente em uma faixa de 500°C a 1000°C. Se a temperatura de tratamento por oxidação estiver abaixo de 500°C, a velocidade em que um metal nobre em um suporte é redisperso é provável de tornar-se extremamente baixa, desse modo, sendo provável proceder insuficientemente. Por outro lado, se a temperatura exceder 1000°C, o próprio suporte facilmente tende causar contração térmica, desse modo, diminuindo a atividade catalítica.

Além disso, o tempo necessário para o tratamento por oxidação referido na presente invenção é selecionado como apropriado de acordo com a temperatura de tratamento por oxidação ou similar. Se a temperatura for baixa, muito tempo é necessário; se a temperatura for alta, pouco tempo pode tender ser necessário. Se a temperatura de tratamento por oxidação estiver em uma faixa de 500°C a 1000°C, o tempo por etapa de tratamento por oxidação é preferível e aproximadamente de um segundo a uma hora. Se a temperatura de tratamento por oxidação for menos de um segundo, a redispersão de um metal nobre em um suporte é provável proceder insuficientemente. Por outro lado, se a temperatura exceder uma hora, a ação de redispersão de um metal nobre tende ser saturada.

Tratamento por oxidação relatado na presente invenção pode ser realizado dentro de um dispositivo de tratamento predeterminado empregando-se um catalisador para purificação de gás exaurido fora de um sistema exaurido, e é preferivelmente realizado em um estado em que o catalisa-

dor é instalado em um sistema exaurido de uma máquina de combustão interna. Isto permite o número de etapas de tratamento por oxidação reduzir grandemente e da mesma forma a circulação de gás exaurido depois do tratamento por oxidação torna-se possível para reduzir um óxido de um metal nobre. Desta maneira, quando o tratamento por oxidação é realizado em um estado em que um catalisador para purificação de gás exaurido é instalado em um sistema exaurido, por exemplo, uma quantidade grande de ar é introduzida a partir de uma válvula de ar disposta em um lado a montante de um catalisador, a relação de ar-combustível (A/F) de uma mistura de ar combustível é tornada alta, ou a quantidade de alimentação de um combustível é muito reduzida pelo contrário para desse modo aumentar a relação de ar-combustível (A/F) de uma mistura de ar combustível e, em seguida, o tratamento por oxidação pode ser implementado. Além disso, como um meio de aquecimento, um catalisador pode ser aquecido por um dispositivo de aquecimento específico ou pode ser aquecido utilizando-se calor de reação em um catalisador.

Como descrito acima, se tratamento por oxidação é realizado em um estado em que um catalisador é instalado em um sistema exaurido, o tratamento por oxidação pode da mesma forma ser conduzido em um tempo real correspondendo à extensão de deterioração do desempenho de catalisador. Por exemplo, o tratamento por oxidação pode ser periodicamente realizado de acordo com o tempo de funcionamento ou distância do percurso de um automóvel, ou um sensor de  $\text{NO}_x$  ou sensor de CO é disposto a jusante de um catalisador para detectar o desempenho de catalisador e se seu valor exceder um valor padrão, o tratamento por oxidação pode ser realizado.

O tratamento de redução relatado na presente invenção pode ser realizado aquecendo-se o catalisador em uma atmosfera na presença de um gás redutivo tal como hidrogênio ou monóxido de carbono. Portanto, mesmo que o exaustor da máquina esteja em uma atmosfera estequiométrica como um todo, um metal nobre pode ser suficientemente submetido ao tratamento de redução porque o gás redutivo está contido. Além disso, no tratamento de redução, se um gás redutivo está contido embora em uma

quantidade pequena, a condição é aceitável; entretanto, a concentração de um gás redutivo é preferivelmente 0,1% em volume ou maior. Se a concentração de um gás redutivo for menor do que o limite inferior, um metal nobre em um suporte tende a quase não voltar para um estado ativo. Além disso, o gás exceto um gás redutivo em uma atmosfera redutiva relatado na presente invenção, preferivelmente um gás não contendo gás oxidativo, e o uso de gás nitrogênio ou gás inerte é preferível.

Embora a temperatura de aquecimento no tratamento de redução relatada na presente invenção possa ser uma temperatura na qual um óxido de metal oxidou-se pelo tratamento por oxidação, ela é preferivelmente 200°C ou mais alta e uma temperatura em uma faixa de 400°C a 1000°C é preferível. Se a temperatura do tratamento de redução for menor do que 200°C, um óxido de metal nobre em um suporte é provável de ser insuficientemente reduzida. Por outro lado, se a temperatura exceder o limite superior, a contração térmica de um suporte por si próprio é provável de ocorrer facilmente, pela qual a atividade catalítica tende a diminuir.

Além disso, o tempo necessário para o tratamento de redução relatado na presente invenção é selecionado quando apropriado de acordo com o tratamento de redução e similares. Se a temperatura for baixa, muito tempo será necessário; se a temperatura for alta, pouco tempo tende a ser aceitável. Se a temperatura de tratamento de redução for 200°C ou mais alta, o tempo para etapa de tratamento de redução é preferível e aproximadamente de 2 segundos a 5 segundos. Se o tempo de tratamento de redução for menor do que o limite inferior, um óxido de metal nobre em um suporte é provável de ser insuficientemente reduzido. Por outro lado, se o tempo exceder o limite superior, a ação de redução de um óxido de um metal nobre tende a ser saturada.

O tratamento de redução relatado na presente invenção pode da mesma forma ser realizado dentro de um dispositivo de tratamento predeterminado empregando-se um catalisador para purificação de gás exaurido fora de um sistema exaurido e é preferivelmente realizado em um estado em que o catalisador é instalado dentro o sistema exaurido de uma máquina de

combustão interna. Isto pode diminuir grandemente o número de etapas do tratamento de redução e da mesma forma torna-se possível reduzir um óxido de um metal nobre simplesmente fluindo-se o gás exaurido depois do tratamento por oxidação. Quando o tratamento de redução é realizado desta maneira em um estado em que um catalisador para purificação de gás exaurido é instalado em um sistema exaurido, por exemplo, no caso de um catalisador para purificação de gás exaurido de um automóvel, o tratamento é preferivelmente realizado trazendo-se um catalisador para purificação de gás exaurido em contato com uma atmosfera estequiométrica de uma relação estequiometricamente equivalente ou em uma atmosfera rica em oxigênio escasso. Isto permite os tratamentos de redução e oxigênio ser aplicados enquanto um catalisador para purificação de gás exaurido é deixado elevar-se em um sistema exaurido e permite o processo de regeneração da presente invenção ser realizado como uma parte de controle de relação de ar-combustível. Além disso, como um meio de aquecimento, um catalisador pode ser aquecido por um dispositivo de aquecimento especificado ou aquecido utilizando-se o calor do gás exaurido.

Adicionalmente, embora o tratamento de redução seja realizado depois do tratamento por oxidação no caso onde o tratamento por oxidação e o tratamento de redução tem cada qual uma etapa, o tratamento por oxidação e o tratamento de redução pode ser alternativamente repetido em um método de regeneração da presente invenção e neste caso, o tratamento por oxidação pode ser antes ou depois do tratamento de redução. Além disso, quando o tratamento por oxidação e o tratamento de redução forem alternadamente repetidos, o tempo total do tratamento anterior e o tempo total do tratamento posterior são cada qual particularmente limitados.

Além disso, um método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção preferivelmente inclui uma etapa (I) de montar um sensor de temperatura no catalisador para purificação de gás exaurido e determinar a extensão de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido com base em um tempo de operação e uma temperatura detectada pelo sensor de temperatura, e uma etapa (II)

de iniciar o processo de regeneração depois que o catalisador é determinado estar em um estado de deterioração. Inclusão de tais etapas torna-se possível aplicar o processo de regeneração, enquanto conferindo o estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido, por meio do qual o catalisador pode ser eficazmente regenerado.

Além disso, um tal método de regeneração pode adequadamente utilizar um primeiro mecanismo para purificação de gás exaurido da presente invenção caracterizado por compreender um tubo de alimentação de gás exaurido, o catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção colocado dentro do tubo de alimentação de gás exaurido, um sensor de temperatura montado no catalisador para purificação de gás exaurido, e meios de controle para determinar a extensão de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido com base em um tempo de operação e uma temperatura detectada pelo sensor de temperatura e, depois do julgamento do catalisador que esta em um estado de deterioração, controlar para iniciar o processo de regeneração de submeter o catalisador ao tratamento por oxidação de aquecimento em uma atmosfera de oxidação contendo oxigênio, e tratamento de redução.

Este sensor de temperatura não está particularmente limitado e, quando apropriado, um sensor de temperatura bem conhecido capaz de detectar o estado de temperatura do catalisador para purificação de gás exaurido pode ser empregado. Além disso, os meios de controle incluem, por exemplo, uma unidade de controle de máquina (ECU).

Adicionalmente, o método de determinar a extensão de deterioração não está particularmente limitado e o método seguinte pode ser adotado. Por exemplo, um método de construir um mapa para a relação entre o tempo de operação e a temperatura até que processo de regeneração seja necessário medindo-se antecipadamente a extensão do crescimento de grão (extensão de deterioração) de um metal nobre suportado em um catalisador por uso da relação entre o tempo de operação e a temperatura do catalisador para purificação de gás exaurido e em seguida, com base no mapa, determinar que seja deteriorado quando o catalisador é utilizado em uma tem-

peratura específica durante um tempo específico. Da mesma forma, a extensão de deterioração é determinada e o processo de regeneração é iniciado depois que o catalisador é determinado estar em um estado de deterioração.

5 Além disso, preferivelmente, a etapa (II) de iniciar o processo de regeneração é controlada para iniciar o processo de regeneração quando a temperatura do catalisador para purificação de gás exaurido está em uma faixa de 500°C a 1000°C, e em seguida aplicar o processo de regeneração. Desta maneira, a aplicação do processo de regeneração permite o processo de regeneração mais eficiente ser aplicado.

10 Além disso, é preferível que o método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção determine o tempo necessário para suficientemente regenerar o catalisador para purificação de gás exaurido por aplicação do processo de regeneração com base na relação entre a extensão de deterioração do catalisador para purificação  
15 de gás exaurido e o tempo de processo de regeneração, e em seguida controle os tempos de aplicação dos tratamentos por oxidação e os de redução. Aplicação do processo de regeneração desta maneira torna possível diminuir um tempo desnecessário e similar e mais eficazmente regenerar um catalisador. Além disso, em tal controle, os meios de controle acima descritos podem  
20 ser empregados. Adicionalmente, o método de determinar o tempo necessário para suficientemente regenerar o catalisador para purificação de gás exaurido por aplicação do processo de regeneração não está particularmente limitado e os exemplos incluem um método de medir um tempo necessário para o processo de regeneração em uma temperatura especificada antecipadamente e  
25 construir um mapa da relação entre o tempo requerido para processo de regeneração e a temperatura no tempo e subseqüentemente determinar um tempo necessário para o processo de regeneração com base no mapa.

30 Além disso, o método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção preferivelmente inclui uma etapa de determinar o estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido por meio de um dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador para determinar o estado de deterioração do catalisador para

purificação de gás exaurido, e uma etapa de iniciar o processo de regeneração depois do catalisador estar em um estado de deterioração.

Adicionalmente, o método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção que compreende  
5 uma tal etapa pode adequadamente utilizar um segundo mecanismo para purificação de gás exaurido da presente invenção que compreende um tubo de alimentação de gás exaurido, o catalisador para purificação de gás exaurido descrito em qualquer uma dentre as reivindicações 1 a 7 colocado dentro do tubo de alimentação de gás exaurido, um dispositivo de diagnóstico de  
10 deterioração de catalisador para determinar o estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido, e meios de controle significa para controlar de modo a iniciar o processo de regeneração de submeter o catalisador ao tratamento por oxidação de aquecimento em uma atmosfera de oxidação contendo oxigênio, e o tratamento de redução, depois do estado de  
15 deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido é julgado por meio do dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador.

O método de regeneração para um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção compreendendo tais etapas pode ser realizado da mesma maneira como no método de regeneração descrito incluindo as etapas (I) e (II) exceto que um dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador para determinar o estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido é utilizado no lugar da etapa (I), e também a etapa de determinar o estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido é adotada.

Além disso, tal dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador não está particularmente limitado contanto que o dispositivo pode determinar o estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido. O dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador inclui, por exemplo, um dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador  
25 descrito na Publicação do Pedido de Patente Japonês Nº 2005-180201. Adicionalmente, os meios de controle incluem, por exemplo, uma unidade de controle de máquina (ECU).  
30

Até aqui, um método de regeneração de um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção foi descrito. Na presente invenção, a aplicação de processo de regeneração como descrito acima torna-se possível para micronizar (redispersar) partículas de metal nobre de crescimento de grão em um diâmetro de 3 nm ou menor (mais preferivelmente, 2 nm ou menor). Da mesma forma, a micronização para o diâmetro de partícula (redispersão) de partículas de metal nobre suportadas no suporte por aplicação de atividade catalítica de processo de regeneração permite ser regenerada de forma mais suficiente.

O método de purificação de gás exaurido da presente invenção é um método caracterizado por purificação do gás exaurido trazendo-se o gás exaurido em contato com o catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção. Tal método de purificação de gás exaurido não está particularmente limitado exceto que o gás exaurido é trazido em contato com o catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção utilizando-se o catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção. Além disso, o método de trazer o gás exaurido em contato com o catalisador para purificação de gás exaurido não está particularmente limitado, e um método bem conhecido quando apropriado pode ser adotado.

#### 20 Exemplo

Em seguida, a presente invenção será mencionada mais concretamente com base nos Exemplos e Exemplos Comparativos; entretanto, a invenção não está por nenhum meio limitada aos seguintes Exemplos.

#### (Exemplo 1)

25 Em 2000 g de uma solução de mistura aquosa contendo 242,6 g de uma solução de nitrato de cério aquosa (contendo 28% em peso em termos de  $\text{CeO}_2$ ), 157,6 g de uma solução de oxinitrato de zircônio aquosa (contendo 18% em peso em termos de  $\text{ZrO}_2$ ), 12,6 g de nitrato de ítrio e 10 g de um tensoativo não-iônico (disponível a partir de Lion Corporation, nome comercial: Leocon), foram adicionados 142 g de amônia aquosa de uma  
30 concentração de 25% em peso e em seguida o material resultante foi agitado durante 10 minutos em temperatura ambiente para obter um coprecipita-

to. A seguir, o coprecipitado resultante foi filtrado e lavado e, em seguida, seco a 110°C e também calcinado a 1000°C durante 5 horas na atmosfera para obter um suporte feito a partir de um óxido de composto de cério-zircônio-ítrio ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ). A relação de composição do óxido de composto resultante foi 55% em mol de ( $\text{CeO}_2$ ):40% em mol ( $\text{ZrO}_2$ ):5% em mol ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Além disso, o valor da energia de ligação do orbital 1s de oxigênio do óxido de composto acima foi obtido por XPS (Espectroscopia de fotoelétron de Raios X), com os valores listados na Tabela 4.

Em seguida, 100 g do suporte foram imersos em uma solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplata (concentração de platina: 4% em peso), filtrados e lavados, e em seguida secos a 110°C e também calcinados a 500°C durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador para purificação de gás exaurido ( $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) da presente invenção. A quantidade de platina suportada no suporte no catalisador resultante foi 1% em peso. Além disso, mostrado na Tabela 1 é a relação molar (Ms/PGM) do mol dos cátions, a eletronegatividade da qual é mais baixa do que aquela de zircônio do óxido composto exposto à superfície do suporte para o mol de platina (PGM) no catalisador resultante.

Além disso, o valor de tal relação (Ms/PGM) pode ser obtido como segue. Em outras palavras, primeiro, para um suporte com base em céria, é assumido que cátions de  $1,54 \times 10^{-5}$  mol para  $1 \text{ m}^2$  da área de superfície específica de um suporte estão presentes na superfície externa. Destes, se o % de X representa a proporção de cátions, a eletronegatividade da qual é mais baixa do que aquela de zircônio, cátions de  $1,54 \times 10^{-5}$  mol  $\times$  mol de X/100 para  $1 \text{ m}^2$  da área de superfície específica de um suporte estão presentes na superfície externa do suporte e da mesma forma torna-se o número de mol dos cátions (Ms), a eletronegatividade da qual é mais baixa do que a eletronegatividade de zircônio. Além disso, o número de mol de um metal nobre para  $1 \text{ m}^2$  da área de superfície específica de um suporte pode ser obtido através da Equação abaixo:

$$Y = W/(100 \times S \times M)$$

em que Y representa o número de mol do metal nobre, W representa a rela-

ção em peso do metal nobre para o suporte (unidades:% em peso), S representa a área de superfície específica (unidades: m<sup>2</sup>/g) do suporte, e M representa o peso atômico do metal nobre (unidades: g/mol). Portanto, o valor da relação (Ms/PGM) pode ser avaliado através da Equação abaixo:

$$(Ms/PGM) = 1,54 \times 10^{-5} \times X \times S \times M/W.$$

### 5 (Exemplo 2)

Em 1500 g de uma solução de mistura aquosa contendo 231 g de uma solução de oxinitrato de zircônio aquosa (contendo 18% em peso em termos de ZrO<sub>2</sub>) e 63 g de nitrato de lantânio, foram adicionados 150 g de amônia aquosa de uma concentração de 25% em peso, e em seguida o material resultante foi agitado durante 10 minutos em temperatura ambiente para obter um co-precipitado. A seguir, o co-precipitado resultante foi filtrado e lavado e, em seguida, seco a 110°C e também calcinado a 1000°C durante 5 horas na atmosfera para obter um suporte feito a partir de um óxido composto de zircônio-lantânio (ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A relação de composição do óxido de composto resultante foi 65% em peso (ZrO<sub>2</sub>):35% em peso (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, o valor da energia de ligação do orbital 1s de oxigênio a partir do óxido de composto foi obtido por XPS, com o valor listado na Tabela 4. Adicionalmente, um catalisador para purificação de gás exaurido (Pt/ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1 exceto que o suporte obtido desta maneira seja utilizado. Além disso, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é indicado na Tabela 1.

### 20 (Exemplo 3)

100 g de um óxido de composto de cério-zircônio-ítrio (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relação de composição: 55% em mol de CeO<sub>2</sub>:40% em mol de ZrO<sub>2</sub>:5% em mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtido por adoção similar ao método de produção de um suporte adotado no Exemplo 1 foram agitados em água de troca iônica e a isso foram adicionados 3,38 g de nitrato de bário para obter uma solução de mistura. A seguir, a solução de mistura resultante foi aquecida, seca por evaporação e também seca a 110°C e, em seguida, calcinada a

500°C durante 5 horas na atmosfera. Em seguida, 100 g do suporte foram imersos em uma solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em peso), filtrados e lavados, e em seguida secos a 110°C e também calcinados a 500°C durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador para purificação de gás exaurido (Pt/Ba/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) da presente invenção. Além disso, a quantidade de platina suportada no suporte no catalisador resultante foi 0,5% em peso, a quantidade de Ba para 1 g do suporte foi 0,000128 mol, e a relação molar de Ba para Pt (Ba/Pt) foi 5. Adicionalmente, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é mostrado nas Tabelas 1 e 3.

(Exemplo 4)

Um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 3 exceto que 5,62 g de hexaidrato de nitrato de neodímio foram adicionados em vez do nitrato de bário. Além disso, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é mostrado na Tabela 3.

(Exemplo 5)

Um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 3 exceto que uma solução aquosa de nitrato de paládio (concentração de Pd: 4% em peso) foi utilizada em vez da solução aquosa de ácido nítrico da dinitrodiaminaplatina (concentração de Pt: 4% em peso). Além disso, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é mostrado na Tabela 1 e 3.

(Exemplo 6)

Um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 4 exceto que uma solução aquosa de nitrato de paládio (concentração de Pd: 4% em peso) foi utilizada em vez da solução aquosa de ácido nítrico da dinitrodiaminaplatina (concentração de Pt: 4% em peso). Além disso, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é mostrado na Tabela 3.

(Exemplo 7)

Um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 3 exceto que uma solução aquosa de nitrato de ródio (concentração de Rh: 4% em peso) foi utilizada em vez da solução aquosa de ácido nítrico da dinitrodiaminaplatina (concentração de Pt: 4% em peso). Além disso, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é mostrado na Tabela 1 e 3.

(Exemplo 8)

Um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 4 exceto que uma solução aquosa de nitrato de ródio (concentração de Rh: 4% em peso) foi utilizada em vez da solução aquosa de ácido nítrico da dinitrodiaminaplatina (concentração de Pt: 4% em peso). Além disso, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é mostrado na Tabela 3.

(Exemplo Comparativo 1)

Um catalisador (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1 para comparação exceto que um pó de Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercialmente disponível (disponível de Grace Corp.) foi utilizado como um suporte. Além disso, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é mostrado na Tabela 1 e 3.

(Exemplo Comparativo 2)

Um catalisador (Pt/SiO<sub>2</sub>) foi obtido da mesma maneira como no Exemplo Comparativo 1 para comparação exceto que um pó de SiO<sub>2</sub> comercialmente disponível (disponível de Aerosil Co. Ltd.) foi utilizado como um suporte.

(Exemplo Comparativo 3)

Um catalisador para purificação de gás exaurido foi obtido da mesma maneira como no Exemplo Comparativo 1 para comparação exceto que uma solução aquosa de nitrato de paládio (concentração de Pd: 4% em peso) foi utilizada em vez da solução aquosa de ácido nítrico da dinitrodiaminaplatina (concentração de Pt: 4% em peso). Além disso, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é mostrado na Tabela 3.

(Exemplo Comparativo 4)

Um catalisador para purificação de gás exaurido foi obtido da mesma maneira como no Exemplo Comparativo 1 para comparação exceto que uma solução aquosa de nitrato de ródio (concentração de Rh: 4% em peso) foi utilizada em vez da solução aquosa de ácido nítrico da dinitrodiaminaplatina (concentração de Pt: 4% em peso). Além disso, o valor de Ms/PGM no catalisador resultante é mostrado na Tabela 3.

Avaliação de características dos catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 1 a 3, 5 e 7 e Exemplo Comparativo 1

10 <Observação de TEM e observações de XAFS de metais nobres>

Primeiro, os catalisadores obtidos nos Exemplos 1 a 3 e Exemplo Comparativo 1 foram cada qual aplicados no tratamento por oxidação a 800°C durante 5 horas em uma atmosfera de oxidação incluindo O<sub>2</sub> (20% em volume) e N<sub>2</sub> (80% em volume). Além disso, os catalisadores obtidos nos Exemplos 5 e 7 foram cada qual aplicados no tratamento por oxidação a 1000°C durante 5 horas em uma atmosfera de oxidação incluindo O<sub>2</sub> (20% em volume) e N<sub>2</sub> (80% em volume). Em seguida, cada catalisador obtido no Exemplo 1 e Exemplo Comparativo 1 depois de tal tratamento por oxidação foi observado sob uma TEM (Microscopia de Elétron de Transmissão). Além disso, com cada catalisador obtido no Exemplos 1 a 3, 5 e 7 e Exemplo Comparativo 1 depois de tal tratamento por oxidação, XAFS (Estrutura Fina de Absorção de Raios X) foi observada para os metais nobres (Pt, Pd, Rh), análise estrutural local ao redor de um átomo de metal nobre foi realizada, e o estado de um metal nobre em um suporte foi observado. Fotos de TEM resultante são mostradas na Figura 3 (exemplo 1) e Figura 4 (Exemplo comparativo 1), e resultados obtidos através de medida de XAFS são mostrados na Figura 5 (exemplo 1 e Exemplo Comparativo 1), Figura 6 (exemplo 2), Figura 7 (exemplo 3), Figura 8 (exemplo 5) e Figura 9 (exemplo 7). Além disso, mostrado na Figura 5 são espectros produzidos por transformação de Fourier de espectros EXAFS de extremidade L<sub>3</sub> de Pt dos catalisadores obtidos no Exemplo 1 e Exemplo Comparativo 1, e uma lâmina de Pt e um pó de PtO<sub>2</sub>.

< Dispersibilidade de metais nobres depois do tratamento de redução >

Os catalisadores obtidos nos Exemplos 1 a 3, 5 e 7 e Exemplo Comparativo 1 foram aplicados no tratamento de redução a 400°C em uma atmosfera de redução incluindo H<sub>2</sub> (10% em volume) e N<sub>2</sub> (90% em volume) e, em seguida, as dispersibilidades dos metais nobres foram avaliadas por um método de quimioabsorção de CO descrito em JP 2004-340637A. Os resultados obtidos são listados na Tabela 1. Além disso, quanto maior o valor de dispersibilidade (%), maior a relação de um metal nobre exposto à superfície, indicando sua presença em um estado de metal dispersivo alto.

[Tabela 1]

	Catalisador	Energia de ligação dos orbitais 1s de oxigênio do suporte [eV]	Eletronegatividade de cátion de óxido de metal de suporte	Ms/PGM	Dispersibilidade de metal nobre por método de quimio absorção de CO (%)	Camada de óxido de superfície entre o metal nobre e suporte
Exemplo 1	Pt/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22	9,0	43	Formado
Exemplo 2	Pt/ZrO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,64	La:1,10 Zr:1,33	8,6	28	Formado
Exemplo 3	Pt/Ba/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22 Ba:0,89	18	48	Formado
Exemplo 5	Pd/Ba/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22 Ba:0,89	9,8	20	Formado
Exemplo 7	Rh/Ba/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22 Ba:0,89	9,5	21	Formado
Ex. Comp. 1	Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,40	Al:1,61 1	0 (*)	2	Não formado

(\*) na tabela indica que um cátion, a eletronegatividade da qual é menor que a eletronegatividade de zircônio não está presente.

Os resultados mostrados nas Figuras 3 e 4 indicam que partículas de Pt não foram observadas em um suporte por medição de TEM em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplo 1). Além disso, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplo 1), a presença de Pt foi confirmada por análise de EDX. Conseqüentemente, em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplo 1), foi averiguado que Pt é suportada em um estado dispersivo muito alto. Por outro lado, em um catalisador para purificação de gás exaurido (Exemplo 1 Comparativo) para comparação, partículas de Pt de 3 nm a 150 nm foram observadas, e portanto foi averiguado que Pt é suportada em um estado agregado.

Adicionalmente, porque o resultado indicado na Figura 5 mostra que um pico atribuível à ligação Pt-O é observado em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplo 1), foi averiguado que Pt existe em um estado de oxidação alta (valência +2 e +4). Além disso, porque um pico atribuível à ligação de Pt-O-Ce é observado em um catalisador para purificação de gás exaurido (Exemplo 1), foi averiguado que Pt liga-se com Ce sendo um cátion de um suporte por oxigênio. Além disso, o número de coordenação da ligação Pt-O-Ce foi avaliado para ser 3,5. Este valor é pequeno quando comparado com o número de coordenação 12 quando Pt é completamente dissolvido em sólido em um suporte, e portanto foi averiguado que Pt existe na superfície de suporte e forma uma camada de óxido de superfície com o suporte. Similarmente, como evidente a partir dos resultados indicados nas Figuras 6 a 9, foi averiguado que um metal nobre é da mesma forma ligado com um cátion de um suporte por oxigênio da mesma forma em um catalisador para purificação de gás exaurido (Exemplos 2, 3, 5 e 7). Além disso, desde que o número de coordenação seja pequeno quando comparado com o número de coordenação quando o metal nobre é completamente dissolvido em sólido, foi averiguado que um metal nobre forma uma camada de óxido de superfície com o suporte da mesma forma em um catalisador obtido nos Exemplos 2, 3, 5 e 7. Por outro lado, porque um grande pico atribuível a uma ligação de Pt-Pt foi observado em

um catalisador para purificação de gás exaurido para comparação (Exemplo Comparativo 1), foi averiguado que Pt existe em partículas grandes em um estado de metal. Além disso, o número de coordenação da ligação Pt-Pt foi avaliado para ser 12, por meio do qual foi averiguado que Pt existe em um volume de um tamanho de pelo menos 20 nm.

Além disso, como evidente a partir dos resultados indicados na Tabela 1, foi averiguado que o valor da dispersibilidade é baixo, em apenas 2% em um catalisador para purificação de gás exaurido para comparação (Exemplo Comparativo 1), ao mesmo tempo que foi averiguado que os valores de dispersibilidade em catalisadores para purificação de gás exaurido para comparação (Exemplos 1 a 3, 5 e 7) são tão altos quanto 20% ou maior, por meio dos quais foi averiguado que um metal nobre existe em dispersão alta em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção.

A partir destes resultados, foi averiguado que um metal nobre existe na superfície de um suporte, e é ligado com um cátion do óxido de composto por oxigênio exposto à superfície do suporte para formar uma camada de óxido de superfície do metal nobre e o suporte em um estado de oxidação alto, e que o metal nobre existe em um estado de metal dispersivo alto, em catalisadores para purificação de gás exaurido para comparação (Exemplos 1 a 3, 5 e 7).

#### Avaliação das características de catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 3 a 8 e Exemplos Comparativos 1, 3 e 4

<avaliação de diâmetros de partícula médios de metais nobres depois do teste de resistência>

Primeiramente, catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 3 a 8 e Exemplos Comparativos 1, 3 e 4 foram cada qual submetidos à moldagem de compactação do pó em uma pressão de 1 t/cm<sup>2</sup> utilizando-se um método de prensagem isostática fria (método de CIP) e em seguida os materiais resultantes foram moídos em um tamanho de 0,5 mm a 1 mm para produzir catalisadores em forma de pélete. Em seguida, cada catalisador em forma de pélete desse modo obtido foi alimentado em

um vaso de reação e processado em uma temperatura de 950°C durante 5 horas fluindo-se alternadamente fases escassos e ricos mostrados na Tabela 2 a cada 5 minutos tal que a taxa de fluxo é 500 cc/min para 3 g de um catalisador no vaso de reação para desse modo desenvolver a parti do grão um metal nobre em um suporte (teste de resistência). Os diâmetros de partícula médios dos metais nobres depois de tal teste de resistência foram avaliados, com os resultados obtidos listados na Tabela 3. Além disso, o diâmetro de partícula médio das partículas de metal nobre foi avaliado por um método de quimioabsorção de CO descrito em JP 2004-340637 A.

10 Tabela 2

	CO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Gás rico [unidades: % em volume]	5	0	10	equilíbrio
Gás escasso [unidades: % em volume]	0	5	10	equilíbrio

[Tabela 3]

	Catalisador	Energia de ligação dos orbitais 1s de oxigênio do suporte [eV]	Eletronegatividade de cátion de óxido de metal de suporte	Ms/PGM	Diâmetro de partícula de metal nobre depois do teste de resistência
Exemplo 3	Pt/Ba/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22 Ba:0,89	18,0	2,9nm
Exemplo 4	Pt/Nd/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22 Nd:1,14	18,0	3,6nm
Exemplo 5	Pd/Ba/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22 Ba:0,89	9,8	4,5nm
Exemplo 6	Pd/Nd/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22 Nd:1,14	9,8	4,2nm

[ Tabela 3] (continuação)

	Catalisador	Energia de ligação dos orbitais 1s de oxigênio do suporte [eV]	Eletronegatividade de cátion de óxido de metal de suporte	Ms/PGM	Diâmetro de partícula de metal nobre depois do teste de resistência
Exemplo 7	Rh/Ba/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22 Ba:0,89	9,5	3,2nm
Exemplo 8	RhNd/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,04	Ce:1,12 Zr:1,33 Y:1,22 Nd:1,14	9,5	3,4nm
Exemplo 1 comparativo	Pt /γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,40	Al:1,61	0 (*)	42,2nm
Exemplo 3 comparativo	Pd /γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,40	Al:1,61	0 (*)	21,5nm
Exemplo 4 comparativo	Rh /γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,40	Al:1,61	0 (*)	8,2nm

(\*) na tabela indica que um cátion, a eletronegatividade da qual é menor que a eletronegatividade de zircônio não está presente.

Como evidente da mesma forma a partir dos resultados listados na Tabela 3, foi averiguado que o crescimento de grão de um metal nobre é inibido mais suficientemente em um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplos 3 a 8).

5 Avaliação de características de catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 1 e 2 e Exemplos Comparativos 1 e 2

< Teste de redispersão de platina >

(Exemplo de teste 1)

O catalisador obtido no Exemplo 1 foi submetido ao tratamento  
10 por calor a 1000°C durante 5 horas em uma atmosfera incluindo 3% em volume de CO e 97% em volume de N<sub>2</sub> para desenvolver a partir do grão platina em um suporte. Em seguida, o catalisador no qual a platina foi desenvolvida a partir do grão desta maneira foi submetido ao tratamento por oxidação (processo de redispersão) a 800°C durante 30 minutos em uma atmosfera  
15 de oxidação que inclui 20% em volume de O<sub>2</sub> e 80% em volume de N<sub>2</sub> para tentar redispersar a platina. O diâmetro de partícula médio das partículas de platina depois do teste de resistência e o diâmetro de partícula médio das partículas de platina depois que o processo de redispersão é avaliado, com os resultados obtidos listados na Tabela 4. Além disso, o diâmetro de partícula médio das partículas de platina foi avaliado pelo método de quimioabsorção de CO descrito na JP 2004-340637 A. Adicionalmente, este processo de redispersão e o pré-tratamento de redução pelo método de quimioabsorção de CO alcançaram os tratamentos de redução ou oxidação de cada catalisador para purificação de gás exaurido que foram considerados como  
20 processo de regeneração.  
25

(Exemplo de teste 2)

Um teste de dispersão de platina foi realizado da mesma maneira como no Exemplo de teste 1 a não ser que a temperatura do processo no processo de redispersão seja fixada a 500°C. O resultado obtido é mostrado  
30 na Tabela 4.

(Exemplo de teste 3)

Um teste de dispersão de platina foi realizado da mesma maneira

ra como no Exemplo de teste 1 a não ser que a temperatura do processo no processo de redispersão seja fixada a 1000°C. O resultado obtido é mostrado na Tabela 4.

(Exemplo de teste 4)

5 Um teste de dispersão de platina foi realizado da mesma maneira como no Exemplo de teste 1 a não ser que a temperatura de processo seja fixada a 600°C e a concentração de oxigênio seja 3% no processo de redispersão. O resultado obtido é mostrado na Tabela 4.

(Exemplo de teste 5)

10 Um teste de dispersão de platina foi realizado da mesma maneira como no Exemplo de teste 1 a não ser que o catalisador obtido no Exemplo 2 seja utilizado. O resultado obtido é mostrado na Tabela 4.

(Exemplo de teste Comparativo 1)

15 Em seguida, um teste de dispersão de platina foi realizado da mesma maneira como no Exemplo de teste 1 a não ser que o catalisador obtido no Exemplo 1 Comparativo seja utilizado e que a platina em um suporte seja submetida ao crescimento granular utilizando-se o catalisador obtido no Exemplo Comparativo 1 e tratando-se por calor a platina a 800°C durante 5 horas. O resultado obtido é mostrado na Tabela 4.

20 (Exemplo de teste Comparativo 2)

Um teste de dispersão de platina foi realizado da mesma maneira como no Exemplo de teste Comparativo 1 a não ser que a temperatura do processo no processo de redispersão seja fixada a 500°C. O resultado obtido é mostrado na Tabela 4.

25 (Exemplo de teste Comparativo 3)

Um teste de dispersão de platina foi realizado da mesma maneira como no Exemplo de teste Comparativo 1 a não ser que o catalisador obtido no Exemplo Comparativo 2 seja utilizado. O resultado obtido é mostrado na Tabela 4.

[Tabela 4]

	Catalisador	Energia de ligação dos orbitais 1s de oxigênio do suporte [eV]	Diâmetro de partícula médio de Pt de teste de resistência [nm]	Diâmetro de partícula médio de Pt de dispersão [nm]	Temperatura do processo de redispersão [°C]	Concentração de oxigênio do processo de redispersão [% em volume]
Exemplo de teste 1	Pt/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Exemplo 1)	530,04	13,6	3,3	800	20
Exemplo de teste 2	Pt/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Exemplo 1)	530,04	13,6	10,2	500	20
Exemplo de teste 3	Pt/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Exemplo 1)	530,04	13,6	4,6	1000	20
Exemplo de teste 4	Pt/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Exemplo 1)	530,04	13,6	8,7	600	3
Exemplo de teste 5	Pt/ZrO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Exemplo 2)	530,64	14,2	3,8	800	20
Teste comparativo Exemplo 1	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Exemplo 1 comparativo)	531,40	12,2	15,0	800	20
Teste comparativo Exemplo 2	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Exemplo 1 comparativo)	531,40	12,2	12,8	500	20
Teste comparativo Exemplo 3	Pt/SiO <sub>2</sub> (Exemplo 2 comparativo)	532,84	15,7	45,0	800	20

Como evidente a partir dos resultados indicados na Tabela 4, de acordo com o método de regeneração (Exemplo de teste 1 a 5) da presente invenção, foi averiguado que partículas de platina produzidas por crescimento de grão por teste de resistência tornaram-se muito pequenas em seu diâmetro de partícula médio por processo de redispersão. Por outro lado, foi averiguado que o diâmetro de partícula médio de partículas de platina não torna-se pequeno nos Exemplos Teste Comparativos 1 a 3 mesmo que o processo de redispersão seja aplicado e que o diâmetro de partícula médio torna-se grande o bastante por processo de redispersão dos Exemplos Teste Comparativos 1 e 3. Os inventores especulam que isto é porque o valor da energia de ligação do orbital 1s de oxigênio em um suporte é maior que 531 eV e porque uma vantagem pelo processo de redispersão não é obtida devido à interação fraca entre a platina e o suporte, pelo contrário, e porque o crescimento de grão da platina é promovido devido a uma atmosfera de oxidação em alta temperatura.

< Teste de velocidade de redispersão de platina >

(Exemplo de teste 6)

Primeiro, o catalisador obtido no Exemplo 1 ( $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) foi submetido ao tratamento de calor a  $950^\circ\text{C}$  durante 5 horas em uma atmosfera que inclui 3% em volume o CO e 97% em volume de  $\text{N}_2$  para desse modo desenvolver a partir do grão platina em um suporte até que seu diâmetro de partícula médio se torna 6,7 nm (teste de resistência). Em seguida, o catalisador no qual a platina foi desenvolvido a partir do grão desta maneira foi submetido à repetição alternada, durante 100 minutos, de tratamento por redução a  $700^\circ\text{C}$  durante 60 segundos em uma atmosfera que inclui 3% em volume de  $\text{H}_2$  e 97% em volume de He e tratamento por oxidação (processo de redispersão) a  $700^\circ\text{C}$  durante 10 segundos em uma atmosfera que inclui 20% em volume de  $\text{O}_2$  e 80% em volume de He para tentar redispersar a platina. Em seguida, durante seu tratamento, XANES de extremidade L3 de Pt (X-ray Absorption Near Edge Spectra) foram medidos a cada um segundo para calcular o diâmetro de partícula médio das partículas de platina da altura de um pico chamado a linha branca de espectros XANES e examinar mu-

danças no lapso de tempo no diâmetro de partícula médio das partículas de platina durante o tratamento. O resultado obtido é indicado na Tabela 10.

(Exemplo de teste 7)

Um teste de velocidade de redispersão de platina foi realizado da mesma maneira como no Exemplo de teste 6 a não ser que a temperatura de tratamento na qual o tratamento por redução e tratamento por oxidação acima descritos foram alternadamente repetidos tenha sido fixada a 600°C. O resultado obtido é indicado na Tabela 10.

Como evidente a partir dos resultados indicados na Figura 10, de acordo com o método de regeneração da presente invenção (Exemplos Teste 6 e 7), a redispersão de platina prosseguida repetindo-se alternadamente o tratamento de redução descrito acima e tratamento por oxidação; o diâmetro médio de partícula de partículas de platina ficou pequeno a 3,6 nm no Exemplo de Teste 6 e a 2,9 nm no Exemplo de Teste 7. Além disso, a velocidade da redispersão de platina foi elevada no caso onde a temperatura de tratamento foi 700°C quando comparada com o caso onde a temperatura de tratamento foi 600°C.

Desta maneira, em processamento de redispersão até mesmo tão curto quanto 10 segundos, a repetição do seu processamento de redispersão torna pequeno o diâmetro médio de partícula de partículas de platina, e desse modo o processamento de regeneração da presente invenção pode ser realizado como uma parte de controle de relação de ar-combustível, desse modo sendo capaz de regenerar o catalisador eficazmente em um estado no qual o catalisador é instalado dentro do sistema de exaustão de uma motor de combustão externa. Conseqüentemente, de acordo com método de regeneração da presente invenção, foi averiguado que atividade catalítica elevada pode ser mantida por muito tempo sem requerer manutenção especial.

(Exemplo 9)

A 2000 g de uma solução de mistura aquosa que contém 233 g de uma solução de nitrato de cério aquosa (contendo 28% em massa em termos de  $\text{CeO}_2$ ), 152 g de uma solução de oxinitrato de zircônio aquosa

(contendo 18% em massa em termos de  $ZrO_2$ ), 14 g de nitrato de ítrio e 10 g de um tensoativo não-iônico (disponibilizado por Lion Corporation, nome comercial: Leocon), foram adicionados 200 g de amônio aquoso de uma concentração de 25% em massa, e em seguida o material resultante foi agitado durante 10 minutos em temperatura ambiente para obter um co-precipitado. Em seguida, o co-precipitado resultante foi filtrado e foi lavado e em seguida seco a  $110^\circ C$  e também calcinado a  $1000^\circ C$  durante 5 horas na atmosfera para obter um suporte feito de um óxido de composto de cério-zircônio-ítrio ( $CeO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ ). Além disso, a relação de composição do óxido de composto resultante (CZY) foi 68% em massa ( $CeO_2$ ): 28% em massa ( $ZrO_2$ ): 4% em massa ( $Y_2O_3$ ). Além disso, o valor da energia de ligação do orbital de oxigênio 1s do óxido de composto acima foi obtido por XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X), com o valor listado na Tabela 5.

Em seguida, 100 g do suporte resultante foram imersos em água permutada por íons e agitados e a isto foram adicionados 3,38 g de nitrato de bário para obter uma solução de mistura. Em seguida, a solução de mistura resultante foi aquecida e seca por evaporação e em seguida seca a uma temperatura de  $110^\circ C$  e também calcinada a  $500^\circ C$  durante 5 horas na atmosfera e o suporte foi suportado em um componente de adição que contém bário para obter um componente de adição suportado no suporte.

Em seguida, o suporte de componente de adição resultante foi imerso em uma solução de ácido nítrico aquosa de dinitrodiaminaplato (concentração de platina: 4% em massa), filtrado e lavado, e em seguida seco a uma temperatura de  $110^\circ C$  e também calcinado a  $500^\circ C$  durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador de pó para purificação de gás exaurido, no qual Pt e um componente de adição que contém Ba no suporte, da presente invenção. O catalisador de pó para purificação de gás exaurido desse modo obtido da presente invenção foi submetido a moldagem por compactação de pó uma pressão de  $1\ t/cm^2$  que usa o método de prensa isostática fria (método de CIP) e em seguida o material resultante foi moído para um tamanho de 0,5 mm a 1 mm para produzir um catalisador em forma

de pélete. Além disso, a quantidade de Pt suportada no suporte no catalisador resultante para purificação de gás exaurido foi 0,5% em massa, a quantidade de Ba suportado no suporte no componente de adição foi 0,000128 mol para 1 g do suporte, e a relação molar (Ba/Pt) da quantidade de Ba do componente de adição para a quantidade de Pt foi 5.

(Exemplo 10)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 9 exceto que 5,62 g de hexaidrato de nitrato de neodímio foram adicionados no lugar de nitrato de bário. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Ba no catalisador resultante para purificação de gás exaurido são mostradas na Tabela 5.

(Exemplo 11)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 9 exceto que a quantidade de adição de nitrato de bário foi mudada em 0,677 g. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Ba no catalisador resultante para purificação de gás exaurido são mostradas na Tabela 5.

(Exemplo 12)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 9 exceto que a quantidade de adição de nitrato de bário foi mudada em 1,35 g. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Ba no catalisador resultante para purificação de gás exaurido são mostradas na Tabela 5.

(Exemplo 13)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 9 exceto que a quantidade de adição de nitrato de bário foi mudada em 6,77 g. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Ba no catalisador resultante para purificação de gás exaurido são mostradas na Tabela 5.

(Exemplo 14)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás e-

xaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 9 exceto que a quantidade de adição de nitrato de bário foi mudada em 0,677 g e que 1,05 g de nitrato de ferro foram também adicionados na solução de mistura. Além disso, as quantidades de suporte de Pt, Ba e Fe no catalisador resultante para purificação de gás exaurido são mostradas na Tabela 5.

(Exemplo 15)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 14 exceto que a quantidade de adição de uma solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina foi também adicionada à solução de mistura de nitrato de bário e nitrato de ferro para suportar Pt, Ba e Fe ao mesmo tempo. Além disso, as quantidades de suporte de Pt, Ba e Fe no catalisador resultante para purificação de gás exaurido são mostradas na Tabela 5.

(Exemplo 16)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 12 exceto que a condição de temperatura de calcinação na obtenção do suporte mudou de 1000°C para 700°C. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Ba no catalisador resultante para purificação de gás exaurido são mostradas na Tabela 5.

(Exemplo 17)

Um catalisador para purificação de gás exaurido para comparação foi produzido usando um suporte similar àquele usado no Exemplo 9. Em outras palavras, 100 g do suporte foram imersos em uma solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em massa), filtrados e lavados, e em seguida secos a 110°C e também calcinados a uma temperatura de 500°C durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador de pó para purificação de gás exaurido no qual Pt foi suportado no suporte, para comparação. A quantidade de platina suportada no suporte no catalisador resultante foi 0,5% em massa. Além disso, o catalisador para purificação de gás exaurido desse modo obtido foi submetido à

moldagem por compactação de pó a uma pressão de 1 t/cm<sup>2</sup> usando um método de prensa isostática fria (método de CIP) e em seguida o material resultante foi moído para um tamanho de 0,5 mm a 1 mm para produzir um catalisador em forma de pélete. Adicionalmente, a quantidade de platina suportada no suporte no catalisador resultante para purificação de gás exaurido é mostrada na Tabela 5.

(Exemplo Comparativo 5)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 17 exceto que um pó de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercialmente disponível (disponibilizado por Grace Corp.) foi utilizado como um suporte. Além disso, a quantidade de Pt suportado no suporte no catalisador resultante para purificação de gás exaurido é mostrada na Tabela 5.

< Teste de Resistência >

O catalisadores em forma de péletes obtidos nos Exemplos 9 a 17 e Exemplo Comparativo 5 foram cada submetido ao Teste de Resistência. Isto é, o catalisador foi alimentado em um recipiente de reação e processado a uma temperatura de 950°C durante 5 horas alternadamente fluindo-se gases ricos e escassos mostrados na Tabela 2 a cada 5 minutos tal que a taxa de fluxo fosse 500 cc/min para 3 g do catalisador no recipiente de reação para desse modo crescer grão em um metal nobre em um suporte (teste de resistência). O diâmetro médio de partícula do metal nobre, depois de tal teste de resistência, foi avaliado, com os resultados obtidos listados na Tabela 5. Além disso, o diâmetro médio de partícula do metal nobre foi avaliado pelo método de quimissorção de CO descrito em JP 2004-340637 A.

< Teste de Redispersão de Platina >

Cada um dos catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 9 a 17 e Exemplo Comparativo 5 foi submetido ao tratamento por oxidação (processa de redispersão) a 750°C durante 30 minutos em uma atmosfera que inclui 20% em volume de O<sub>2</sub> e 80% em volume N<sub>2</sub> para tentar redispersar a platina. Os diâmetros médios de partícula das partículas de metal nobre dos catalisadores para purificação de gás exaurido

depois de tal processamento de redispersão são cada mostrado na Tabela 5. Além disso, o diâmetro médio de partícula do metal nobre foi avaliado pelo método de quimissorção de CO descrito em JP 2004-340637 A. Este processamento de redispersão e o pré-tratamento de redução pelo método de quimissorção de CO alcançaram os tratamentos por oxidação e de redução de cada catalisador para purificação de gás exaurido, que foi considerado como processamento de regeneração.

[Tabela 5]

	Suporte	Metal Nobre		Elemento de Adição		Quantidade do componente de adição/quantidade do metal nobre (relação em mol: em termos de metal)	Diâmetro de partícula de metal nobre após teste de resistência (nm)	Diâmetro de partícula de metal nobre após processamento de regeneração (nm)
		Espécies de metal nobre	Quantidade de Suporte (% em massa)	Espécies de elemento	Quantidade de Adição (mol/suporte (1g))			
Exemplo 9	CZY	Pt	0,5	Ba	0,000128	5	2,85	1,96
Exemplo 10	CZY	Pt	0,5	Nd	0,000128	5	3,61	1,65
Exemplo 11	CZY	Pt	0,5	Ba	0,0000256	1	2,31	1,76
Exemplo 12	CZY	Pt	0,5	Ba	0,0000513	2	1,93	1,74
Exemplo 13	CZY	Pt	0,5	Ba	0,000256	10	3,56	2,13
Exemplo 14	CZY	Pt	0,5	Ba Fe	Cada 0,0000256	Cada 1	2,02	1,83
Exemplo 15	CZY	Pt (Ba e Fe simultaneamente suportado)	0,5	Ba Fe	Cada 0,0000256	Cada 1	1,62	1,49
Exemplo 16	CZY	Pt	0,5	Ba	0,0000513	2	1,91	1,75
Exemplo 17	CZY	Pt	0,5	-	-	-	3,93	3,62
Comparativo Exemplo 5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt	0,5	-	-	-	9,79	10,1

Como evidente a partir dos resultados indicados na Tabela 5, nos catalisadores para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplos 9 a 17, particularmente Exemplos 9 a 16), foi averiguado que o desenvolvimento a partir do grão do metal nobre é suficientemente inibido.

5 Além disso, foi averiguado que os catalisadores para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplos 9 a 17, particularmente Exemplos 9 a 16) são suficientemente micronizados em seu metal nobre pelo método de regeneração da presente invenção que permite que a regeneração da atividade catalítica seja facilmente realizada.

10 (Exemplo 18)

A 2000 g de uma solução de mistura aquosa que contém 242,6 g de uma solução de nitrato de cério aquosa (contendo 28% em massa em termos de  $\text{CeO}_2$ ), 157,6 g de uma solução aquosa de oxinitrato de zircônio (contendo 18% em massa em termos de  $\text{ZrO}_2$ ), 12,6 g de nitrato de ítrio e 10 g de um tensoativo não-iônico (disponibilizado por Lion Corporation, nome comercial: Leocon), foram adicionados 142,2 g de amônio aquosos de uma concentração de 25% em massa, e em seguida o material resultante foi agitado durante 10 minutos em temperatura ambiente para obter um co-precipitado. Em seguida, o co-precipitado resultante foi filtrado e foi lavado e em seguida seco a  $110^\circ\text{C}$  e também calcinado a  $1000^\circ\text{C}$  durante 5 horas na atmosfera para obter um suporte feito de um óxido de composto de cério-zircônio-ítrio ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ). Além disso, a relação de composição do óxido de composto resultante (CZY) foi 67,9% em massa ( $\text{CeO}_2$ ): 28,4% em massa ( $\text{ZrO}_2$ ): 3,7% em massa ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

25 Em seguida, 100 g do suporte resultante foram imersos em água permutada por íons e agitados e a isto foram adicionados 2,092 g de nitrato de ferro para obter uma solução de mistura. Em seguida, a solução de mistura resultante foi aquecida e seca por evaporação e em seguida seca a uma temperatura de  $110^\circ\text{C}$  e também calcinada a  $500^\circ\text{C}$  durante 5 horas na atmosfera e o ferro de suporte foi suportado para obter um componente de adição suportado no suporte.

30 Em seguida, o suporte de componente de adição resultante foi

imerso em uma solução de ácido nítrico aquosa de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em massa), filtrado e lavado, e subseqüentemente seco a uma temperatura de 110°C e também calcinado a 500°C durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador de pó para purificação de gás exaurido, no qual Pt e Fe são suportados no suporte, da presente invenção. O catalisador de pó para purificação de gás exaurido desse modo obtido da presente invenção foi submetido à moldagem por compactação de pó a uma pressão de 1 t/cm<sup>2</sup> usando o método de prensa isostática fria (método de CIP) e em seguida o material resultante foi moído para um tamanho de 0,5 mm a 1 mm para produzir um catalisador na forma de pélete. Além disso, a quantidade de Pt no suporte no catalisador resultante para purificação de gás exaurido foi 1% em massa, a quantidade de Fe no suporte foi 0,00513 mol para 100 g do suporte, e a relação molar (Fe/Pt) da quantidade de Fe para a quantidade de Pt 1 foi em termos de metal.

15 (Exemplo 19)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1 exceto que a quantidade de adição de nitrato de ferro foi mudada em 1,046 g e que a quantidade de Pt suportado no suporte foi mudada em 0,5% em massa. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Fe no catalisador resultante para purificação de gás exaurido e a relação molar de Fe a Pt são mostradas na Tabela 8.

20 (Exemplo 20)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 19 exceto que a quantidade de adição de nitrato de ferro foi mudada em 2,092 g. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Fe no catalisador resultante para purificação de gás exaurido e a relação molar de Fe a Pt são mostradas na Tabela 8.

30 (Exemplo 21)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exem-

plo 19 exceto que a quantidade de adição de nitrato de ferro foi mudada em 5,229 g. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Fe no catalisador resultante para purificação de gás exaurido e a relação molar de Fe a Pt são mostradas na Tabela 8.

5 (Exemplo 22)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido, também tendo suportado nele um componente de suporte que contém um elemento de Ba, da presente invenção, foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 19 exceto que a quantidade de adição de nitrato de ferro foi mudada em 1,046 g e também 0,677 g de nitrato de bário foi adicionado. Além disso, as quantidades de suporte de Pt, Fe e Ba no catalisador resultante para purificação de gás exaurido são mostradas na Tabela 8.

(Exemplo 23)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido, também tendo suportado nele um componente de suporte que contém um elemento de Ba, da presente invenção, foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 22 exceto que, além de nitrato de ferro e nitrato de bário, uma solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina é também adicionada. Além disso, as quantidades de suporte de Pt, Fe e Ba no catalisador resultante para purificação de gás exaurido são mostradas na Tabela 8.

(Exemplo 24)

Um catalisador para purificação de gás exaurido para comparação foi produzido usando o mesmo suporte como aquele usado no Exemplo 18. Em outras palavras, 100 g do suporte foram imersos em uma solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em massa), filtrados e lavados, e em seguida secos a uma temperatura de 110°C e também calcinados a uma temperatura de 500°C durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador de pó para purificação de gás exaurido no qual a platina é suportada no suporte, para comparação. A quantidade de Pt suportado no suporte no catalisador resultante foi 1% em massa. Além disso, o catalisador para purificação de gás exaurido para comparação desse modo obtido foi submetido à moldagem por compactação

de pó a uma pressão de  $1 \text{ t/cm}^2$  usando um método de prensa isostática fria (método de CIP) e em seguida o material resultante foi moído a um tamanho de 0,5 mm a 1 mm para produzir um catalisador na forma de pélete.

(Exemplo 25)

5 Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 24 exceto que a quantidade de Pt suportado no suporte foi mudada em 0,5% em massa. Além disso, a quantidade de Pt suportado no suporte no catalisador para purificação de gás exaurido é mostrada na Tabela 8.

10 (Exemplo 26)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido para comparação foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 19 exceto que a quantidade de adição de nitrato de ferro foi mudada em 0,523 g. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Fe no catalisador resultante para purificação de gás exaurido e a relação molar de Fe a Pt são mostradas na Tabela 8.

(Exemplo 27)

Um catalisador em forma de pélete para purificação de gás exaurido para comparação foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 19 exceto que a quantidade de adição de nitrato de ferro foi mudada em 15,69 g. Além disso, as quantidades de suporte de Pt e Fe no catalisador resultante para purificação de gás exaurido e a relação molar de Fe a Pt são mostradas na Tabela 8.

< Teste de resistência (I) >

25 Os catalisadores em forma de pélete obtidos nos Exemplos 18 e 24 foram cada submetido ao Teste de Resistência (I). Isto é, o catalisador foi tratado a uma temperatura de  $950^\circ\text{C}$  durante 10 horas em uma atmosfera de gás incluindo  $\text{H}_2$  (3% em volume) e  $\text{N}_2$  (97% em volume) para desse modo crescer grão de Pt no suporte (Teste de Resistência (I)). Os diâmetros médios de partícula de Pt após tal teste de resistência foram avaliados, com os resultados obtidos mostrados nas Tabelas 6 e 7. Além disso, os diâmetros médios de partícula de Pt foram avaliados pelo método de difração de raios

X (XRD) e o método de quimissorção de CO descrito em JP 2004-340637 A. Os diâmetros médios de partícula avaliados pelo método de difração de raios X são mostrados na Tabela 6 e os diâmetros médios de partícula avaliados pelo método de quimissorção de CO na Tabela 7.

5 [Tabela 6]

	Supor- te	Metal Nobre		Elemento de Adição		Quantidade do componente de adição/ quanti- dade do metal nobre (relação em mol: em ter- mos de metal)	Diâmetro de partícula de metal nobre após teste de resistência (nm)
		Espé- cies de metal nobre	Quanti- dade de Suporte (% em massa)	Espé- cies de elemen- to	Quantidade de Adição (mol/suporte (100g))		
Exem- plo 18	CZY	Pt	1	Fe	0,00513	1	4,8
Exem- plo 24	CZY	Pt	1	no	0	0	6,2

Como também evidente a partir dos resultados indicados na Tabela 6, foi averiguado que o desenvolvimento a partir do grão é inibido pela presença de Fe na redondeza de Pt mesmo em uma atmosfera rica simples. Além disso, no catalisador obtido no Exemplo 18, a linha de difração Pt (1,1,1) foi trocada pelo ângulo largo e Fe foi dissolvido em sólido- em Pt e foi ligado.

< Teste de Regeneração (I) >

Cada um dos catalisadores para purificação de gás exaurido dos Exemplos 18 e 24 depois de Teste de Resistência (I) foi submetido a tratamento por oxidação (processamento de redispersão) a 800°C durante um minuto em uma atmosfera que inclui 20% em volume de O<sub>2</sub> e 80% em volume de He para tentar redispersar o Pt. Os diâmetros médios de partícula dos catalisadores para purificação de gás exaurido depois de tal processamento de redispersão são cada indicado na Tabela 7. Além disso, o diâmetro médio de partícula foi avaliado pelo método de quimissorção de CO descrito em JP 2004-340637 A. Tal processamento de redispersão e o pré-tratamento de redução pelo método de quimissorção de CO alcançaram os tratamentos por oxidação e de redução de cada catalisador para purificação de gás exaurido que foi considerado como processo de regeneração.

[Tabela7]

	Suporte	Metal Nobre		Elemento de Adição		Quantidade do componente de adição/quantidade do metal nobre (relação em mol: em termos de metal)	Diâmetro de partícula de metal nobre após teste de resistência (nm)	Diâmetro de partícula de metal nobre após processamento de regeneração (nm)
		Espécies de metal nobre	Quantidade de Suporte (% em massa)	Espécies de elemento	Quantidade de Adição (mol/suporte(100 g))			
Exemplo 18	CZY	Pt	1	Fe	0,00513	1	74,2	3,8
Exemplo 24	CZY	Pt	1	no	0	0	25,6	4,6

Como mostrado na Tabela 7, depois do teste de resistência em uma atmosfera rica, o diâmetro de partícula de Pt do catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 18 foi estimado ser maior do que o diâmetro de partícula de Pt do catalisador obtido no Exemplo 24. Estes resultados, como evidente a partir do diâmetro de partícula Pt indicado na Tabela 6 que é um número de um-dígito, sugere que CO não pode ser anexado à superfície externa de um sítio ativo fazendo com que Fe seja dissolvido em sólido e ligado com Pt, que pode ser afetado pelo método de medição (método de quimissorção de CO). Por causa disto, os diâmetros partícula de Pt indicados na Tabela 7 não são diâmetros atuais. Além disso, após processamento de regeneração, o catalisador do Exemplo 18 é menor em seu diâmetro de partícula de Pt do que o catalisador do Exemplo 24, e isto é porque o óxido de ferro é depositado de sítios ativos ligados e desse modo a superfície de Pt parece aumentar a quantidade de adsorção de CO. A partir destes resultados, foi averiguado que, no catalisador obtido no Exemplo 18, o desenvolvimento a partir do grão de Pt é inibido na atmosfera rica e que os sítios ativos são regenerados também por processamento de regeneração.

#### < Teste de Resistência (II) >

Os catalisadores em forma de péletes obtidos nos Exemplos 19 a 23 e 25 a 27 foram cada submetido à Prova de Resistência. Em outras palavras, um catalisador foi alimentado em um recipiente de reação e processado a uma temperatura de 950°C durante 5 horas alternadamente fluindo gases ricos e escassos mostrados na Tabela 2 a cada 5 minutos tal que a taxa de fluxo para 3 g de um catalisador fosse 500 cc/min para, desse modo, crescer grão em um metal nobre no suporte (Teste de Resistência (II)). Os diâmetros médios de partícula de Pt depois de tal teste de resistência foram avaliados pelo método de quimissorção de CO descrito na JP 2004-340637 A, com os resultados obtidos mostrados na Tabela 8.

#### < Teste de Regeneração (II) >

Cada um dos catalisadores para purificação de gás exaurido dos Exemplos 19 a 23 e 25 a 27 depois do Teste de Resistência (II) foi submetido a tratamento por oxidação (processamento de redispersão) a 750°C du-

rante 30 minutos em uma atmosfera que inclui 20% em volume de  $O_2$  e 80% em volume de  $N_2$ , para tentar redispersar o Pt. Os diâmetros médios de partícula dos catalisadores para purificação de gás exaurido depois de tal processamento de redispersão são cada indicado na Tabela 8. Além disso, o diâmetro médio de partícula foi avaliado pelo método de quimissorção de CO descrito em JP 2004-340637 A. Tal processamento de redispersão e o pré-tratamento de redução pelo método de quimissorção de CO alcançaram os tratamentos por oxidação e de redução de cada catalisador para purificação de gás exaurido que foi considerado como processo de regeneração.

[Tabela 8]

	Suporte	Metal Nobre		Elemento de Adição		Quantidade do componente de adição/quantidade do metal nobre (relação em mol: em termos de metal)	Diâmetro de partícula de metal nobre após teste de resistência (nm)	Diâmetro de cula de metal nobre após processamento de regeneração (nm)	Área de superfície específica após processamento de regeneração
		Espécies de metal nobre	Quantidade de Suporte (% em massa)	Espécies de elemento	Quantidade de Adição (mol/suporte (100g))				
Exemplo 19	CZY	Pt	0,5	Fe	0,00256	1	1,96	1,45	19,8
Exemplo 20	CZY	Pt	0,5	Fe	0,00513	2	1,76	1,46	12,3
Exemplo 21	CZY	Pt	0,5	Fe	0,01281	5	3,31	1,78	10,4
Exemplo 22	CZY	Pt	0,5	Fe	Cada	Cada	2,02	1,83	13,3
Exemplo 23	CZY	Pt	0,5	Ba	0,00256	1			
Exemplo 23	CZY	Pt	0,5	Fe	Cada	Cada	1,62	1,49	12,5
Exemplo 23	CZY	Pt	0,5	Ba	0,00256	1			
Exemplo 25	CZY	Pt	0,5	no	0	0	3,93	3,62	26,3
Exemplo 26	CZY	Pt	0,5	Fe	0,00128	0,5	3,41	3,02	23,1
Exemplo 27	CZY	Pt	0,5	Fe	0,03844	15	138	5,62	0,6

Como da mesma forma evidente a partir dos resultados indicados na Tabela 8, foi averiguado que os catalisadores para purificação de gás exaurido da presente invenção obtidos nos Exemplos 19 a 23 nos quais a relação molar de Fe para Pt (Fe/Pt) varia de 0,8 a 12, são inibidas no seu desenvolvimento a partir do grão de Pt depois de teste de resistência rico/escasso como comparado com os catalisadores para purificação de gás exaurido obtidos no Exemplo 25 no qual o valor de Fe/Pt é 0 e nos Exemplos 26 e 27 nos quais o valor de Fe/Pt está fora da faixa de 0,8 a 12. Além disso, foi averiguado que, nos catalisadores para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplos 19 a 23), o diâmetro de partícula de Pt depois do processamento de regeneração é pequeno, de forma que atividade catalítica possa ser suficientemente regenerada, sendo desse modo capaz de obter atividade catalítica elevada. Além disso, foi averiguado que, quando a quantidade de Fe suportado no suporte é pequena como no catalisador obtido no Exemplo 26, a vantagem de micronização de partículas durante a inibição do desenvolvimento a partir do grão de Pt e processamento de regeneração é provável que seja insuficiente, ao mesmo tempo que a área de superfície específica de um suporte tende a diminuir quando a quantidade de Fe suportado no suporte é grande como no catalisador obtido no Exemplo 27. Adicionalmente, dos resultados dos catalisadores para purificação de gás exaurido obtidos nos Exemplos 22 e 23, foi averiguado que Ba (componente de adição) é vantajosamente suportado mesmo antes de suportar Pt ou mesmo simultaneamente com suporte de Pt.

Dos resultados descritos acima (Tabelas 6 a 8), nos catalisadores para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplos 18 a 27, particularmente Exemplos 18 a 23), foi averiguado que o desenvolvimento a partir do grão de um metal nobre é suficientemente inibido. Além disso, foi averiguado que um metal nobre é suficientemente micronizado nos catalisadores para purificação de gás exaurido da presente invenção (Exemplos 18 a 27, particularmente Exemplos 18 a 23) por meio do método de regeneração da presente invenção, sendo facilmente capaz de regenerar atividade catalítica.

(Exemplo 28)

Primeiro, um óxido de composto de cério-zircônio-praseodímio-lantânio ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ) foi produzido como um suporte. Em outras palavras, primeiro, 217,3 g de uma solução de nitrato de cério aquosa de 28% em peso, 205,4 g de uma solução de oxinitrato de zircônio aquosa de 18% em peso, 2,18 g de nitrato de praseodímio, 2,89 g de nitrato de lantânio e 10 g de um tensoativo não-iônico (disponibilizado por Lion Corporation, nome comercial: Leocon) foram dissolvidos em 2 L de água permutada por íons e 25% em peso de amônio aquoso de 1,2 vezes equivalente ao cátion foi adicionado a isto em seguida o co-precipitado resultante foi filtrado e lavado para obter um precursor de suporte. Logo, o precursor de suporte resultante foi seco a 110°C e em seguida calcinado a 1000°C durante 5 horas na atmosfera para obter um suporte de uma estrutura de fluoreto de cálcio incluindo um óxido de composto de cério-zircônio-praseodímio-lantânio (relação de composição: 53% em mol de  $\text{CeO}_2$ , 45% em mol de  $\text{ZrO}_2$ , 0,5% em mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , 0,5% em mol de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , quantidade M de um elemento de metal relativo àquele do suporte (em termos de metal): 55% em mol). Além disso, a constante de treliça do suporte resultante foi 5,304Å.

Em seguida, um metal nobre foi suportado no suporte para produzir um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção. Em outras palavras, para uma solução de mistura preparada misturando-se 0,625 g de solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em peso) com 200 mL de água permutada de íons foram adicionados 25 g do suporte obtido como descrito acima para realizar suporte de impregnação, e em seguida o material resultante foi calcinado a 500°C durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador para purificação de gás exaurido ( $\text{Pt (0,1 g)/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  (100 g)) da presente invenção.

(Exemplo 29)

Primeiro, um óxido de composto de cério-zircônio-praseodímio-ítrio ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) foi produzido como um suporte. Em outras palavras, primeiro, 218,1 g de uma solução de nitrato de cério aquosa de 28% em peso, 201,7 g de uma solução de oxinitrato de zircônio aquosa de 18%

em peso, 2,19 g de nitrato de praseodímio, 5,13 g de nitrato de ítrio e 10 g de um tensoativo não-iônico (disponibilizado por Lion Corporation, nome comercial: Leocon) foram dissolvidos em 2 L de água permutada de íons e 25% em peso de amônio aquosos de 1,2 vezes equivalente ao cátion foi adicionado a isto e em seguida o co-precipitado resultante foi filtrado e lavado para obter um precursor de suporte. Em seguida, o precursor de suporte resultante foi seco a 110°C e em seguida se calcinado a 1000°C durante 5 horas na atmosfera para obter um suporte de uma estrutura de fluoreto de cálcio incluindo um óxido de composto de cério-zircônio-praseodímio-ítrio (relação de composição: 53% em mol de  $\text{CeO}_2$ , 44% em mol de  $\text{ZrO}_2$ , 0,5% em mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , 1% em mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , quantidade M de um elemento de metal relativo àquele do suporte (em termos de metal): 56% em mol). Além disso, a constante de treliça do suporte resultante foi 5,304Å.

Em seguida, um metal nobre foi suportado no suporte para produzir um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção. Em outras palavras, a uma solução de mistura preparada misturando 1,563 g de uma solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em peso) com 200 mL de água permutada de íons foram adicionados 25 g do suporte obtido como descrito acima realizar a impregnação do suporte, e em seguida o material resultante foi calcinado a 500°C durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador para purificação de gás exaurido ( $\text{Pt}$  (0,25 g)/ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{Pr}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  (100 g)) da presente invenção.

#### (Exemplo 30)

Primeiro, um óxido de composto de cério-zircônio ( $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ ) foi produzido como um suporte. Em outras palavras, primeiro, 273,3 g de uma solução de nitrato de cério aquosa de 28% em peso, 130,4 g de uma solução de oxinitrato de zircônio aquosa de 18% em peso e 10 g de um tensoativo não-iônico (disponibilizado por Lion Corporation, nome comercial: Leocon) foram dissolvidos em 2 L de água permutada de íons e 25% em peso de amônio aquosos de 1,2- vezes equivalente ao cátion foi adicionado a este e em seguida o co-precipitado resultando foi filtrado e lavado para obter um precursor de suporte. Em seguida, o precursor de suporte resultan-

te foi seco a 110°C e em seguida calcinado a 1000°C durante 5 horas na atmosfera para obter um suporte de uma estrutura de fluoreto de cálcio incluindo um óxido de composto de cério-zircônio (relação de composição: 70% em mol de CeO<sub>2</sub>, 30% em mol de ZrO<sub>2</sub>, quantidade M de um elemento de metal relativo àquele do suporte (em termos de metal): 70% em mol). Além disso, a constante de treliça do suporte resultante foi 5,334Å.

Em seguida, um metal nobre foi suportado no suporte para produzir um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção. Em outras palavras, a uma solução de mistura preparada misturando 1,563 g de solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em peso) com 200 mL de água permutada de íons foram adicionados 25 g do suporte obtido como descrito acima para realizar impregnação do suporte, e em seguida o material resultante foi calcinado a 500°C durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador para purificação de gás exaurido (Pt (0,25 g)/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (100 g)) da presente invenção.

(Exemplo 31)

Primeiro, um óxido de composto de cério-zircônio-ítrio (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi produzido como um suporte. Em outras palavras, primeiro, 242,6 g de uma solução de nitrato de cério aquosa de 28% em peso, 157,6 g de uma solução de oxinitrato de zircônio aquosa de 18% em peso, 12,6 g de nitrato de ítrio e 10 g de um tensoativo não-iônico (disponibilizado por Lion Corporation, nome comercial: Leocon) foram dissolvidos em 2 L de água permutada de íons e 25% em peso de amônio aquoso de 1,2 vezes equivalente ao cátion foi adicionado a este e em seguida o co-precipitado resultando e foi filtrado e lavado para obter um precursor de suporte. Em seguida, o precursor de suporte resultante foi seco a 110°C e em seguida calcinado a 1000°C durante 5 horas na atmosfera para obter um suporte de uma estrutura de fluoreto de cálcio incluindo um óxido de composto de cério-zircônio-ítrio (relação de composição: 60% em mol de CeO<sub>2</sub>, 35% em mol de ZrO<sub>2</sub>, 2,5% em mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quantidade M de um elemento de metal relativo àquele do suporte (em termos de metal): 65% em mol). Além disso, a constante de treliça do suporte resultante foi 5,305Å.

Em seguida, um metal nobre foi suportado no suporte para produzir um catalisador para purificação de gás exaurido da presente invenção. Em outras palavras, a uma solução de mistura preparada misturando 0,169 g de nitrato de bário com 200 mL de água permutada de íons foram adicionados 25 g do suporte obtido como descrito acima para realizar impregnação do suporte, e em seguida o material resultante foi calcinado a 500°C durante 5 horas na atmosfera para obter um precursor de catalisador. Em seguida, a uma solução de mistura preparada misturando 1,563 g de solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em peso) com 200 mL de água permutada de íons foram adicionados 25 g do suporte obtido como descrito acima para realizar a impregnação do suporte, e em seguida o material resultante foi calcinado a 500°C durante 3 horas na atmosfera para obter um catalisador para purificação de gás exaurido (Pt (0,5 g)/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO (100 g)) da presente invenção.

15 Exemplo 32)

Um catalisador para purificação de gás exaurido (Pt (0,5 g)/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO (100 g)) da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 31 exceto que a quantidade de nitrato de bário que foi misturada com a solução de mistura foi mudada para 0,338 g.

20 (Exemplo 33)

Um catalisador para purificação de gás exaurido (Pt (0,5 g)/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 g)) da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 28 exceto que a quantidade da solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em peso) que foi misturada com a solução de mistura foi mudada para 3,125 g.

25 (Exemplo 34)

Um catalisador para purificação de gás exaurido (Pt (1 g)/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 g)) da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 28 exceto que a quantidade da solução aquosa de ácido nítrico de dinitrodiaminaplatina (concentração de platina: 4% em peso) que foi misturada com a solução de mistura foi mudada para 6,25 g.

(Exemplo 35)

Um catalisador para purificação de gás exaurido (Pt (0,25 g)/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (100 g)) da presente invenção foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 30 exceto que o tensoativo não-iônico não foi misturado.

5 < Teste de Resistência A (1000°C) >

Um teste de resistência rico/escasso imitando o modo de resistência de um catalisador de três modos foi realizado usando os catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 28 a 30 e 34 e 35. Em outras palavras, primeiro, cada catalisador foi moído para um tamanho de 10 0,5 a 1 mm usando um método de prensa isostática fria (método de CIP) a uma pressão de 1 t/cm<sup>2</sup> para produzir um catalisador em forma de pélete. Em seguida, um gás rico (CO (3,75% em volume)/H<sub>2</sub> (1,25% em volume)/H<sub>2</sub>O (3% em volume)/N<sub>2</sub> (equilíbrio) e um gás escasso (O<sub>2</sub> (5% em volume)/H<sub>2</sub>O (3% em volume)/N<sub>2</sub> (equilíbrio), para ser 333 cc/min para 1,5 g do 15 catalisador em forma de pélete resultante, foram fluídos alternadamente (em uma atmosfera de gás modelo) a cada 5 minutos e mantido a uma condição de temperatura de 1000°C durante 5 horas (Teste de Resistência A). A área de superfície específica e o diâmetro médio de partícula de um metal nobre depois de tal teste de resistência foram avaliados, com os resultados obtidos 20 mostrados na Tabela 10. Além disso, o diâmetro médio de partícula de um metal nobre depois de tal teste de resistência foi avaliado pelo método de quimissorção de CO descrito em JP 2004-340637 A.

Adicionalmente, a relação (V/X) da quantidade de Pt (V) suportada no suporte para o valor padrão X obtido calculando-se a Equação (4) abaixo:

$$X = (c / 100) \times S/s \div N \times M_{nm} \times 100 \quad (4)$$

25 em que., S, s, N e M<sub>nm</sub> são definidos na Equação (1), foi obtida usando um valor de área de superfície específico depois de tal teste de resistência. Os resultados obtidos são listados na Tabela 10. Além disso, as relações (V/X) das quantidades de suporte de Pt (V) para o valor padrão X obtido calculando Equação (4) para os catalisadores para purificação de gás exaurido (E-

xemplos 28 a 30) da presente invenção foram respectivamente cerca de 0,59 (Exemplo 28), cerca de 1,23 (Exemplo 29) e cerca de 0,51 (Exemplo 30). Por outro lado, as relações (V/X) para os catalisadores para purificação de gás exaurido (Exemplos 34 e 35) foram respectivamente cerca de 5,58 (Exemplo 34) e cerca de 7,50 vezes (Exemplo 35).

< Avaliação da Atividade de Catalisador de Três-Modos >

Por uso de cada dos catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 28, 30, 34 e 35 (inicial) e os catalisadores para purificação de gás exaurido dos Exemplos 28, 30, 34 e 35 depois do Teste de Resistência A, um gás ambiente variável preparado usando o CO (75% em volume)/H<sub>2</sub> (25% em volume) ou O<sub>2</sub> (100% em volume) para um gás de modelo estequiometria indicado na Tabela 9 tal que  $\lambda = 1 \pm 0,02$  (2 segundos) foi fluído para 1 g de um catalisador em uma taxa de fluxo de 3,5 L/min, e o catalisador foi submetido a um tratamento a 550°C durante 10 minutos, seguidos por tratamento por uma taxa de elevação de temperatura de 12°C/min de 100°C para 550°C para determinar uma temperatura de purificação de 50% de cada componente. A temperatura de purificação de 50% de propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) é mostrada na Tabela 10. Além disso, a temperatura de purificação de 50% de propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) mostrada na Tabela 10 é uma medida de desempenho de catalisador de três modos, e significa que quanto mais baixa a temperatura, mais elevada a atividade do catalisador.

Além disso, na base do catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 28 (inicial), as quantidades de adsorção de CO por quantidade de Pt depois do Teste de Resistência A foram comparadas (medida de atividade específica). Os resultados são listados na Tabela 10. Além disso, o valor de atividade específica obtida desta maneira indica uma atividade mais elevada do que a atividade de um catalisador (inicial) obtido no Exemplo 28 quando o valor é maior que 1, indicando que, quando o valor fica mais próximo de 1, a atividade do catalisador obtido no Exemplo 28 (inicial) é mais próxima da atividade por quantidade de Pt, e indicando que, quando o valor fica menor do que 1, a atividade por quantidade de Pt é mais baixa do que a atividade de um catalisador (inicial) obtido no Exemplo 28.

[Tabela 9]

% em volume						
CO(75%)/H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
0,6998	8	0,646	0,12	0,16	5	equilíbrio

[Tabela 10]

		Área de superfície específica do suporte (m <sup>2</sup> /g)	Quantidade de Pt para 100 g de suporte (g)	Relação de quantidade de suporte de Pt (V/X)	50% de temperatura de purificação de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (°C)	Método de quimiossorção de CO		Atividade específica
						Diâmetro de partícula de Pt (nm)	Grau de dispersão (%)	
Exemplo 28	Inicial	/	0,1	/	240,4	0,83	59,1	1,00
	Após teste de resistência A	16,2		0,59	246,0	0,98	50,1	0,85
Exemplo 29	Inicial	/	0,25	/	/	0,85	57,5	0,97
	Após teste de resistência A	16,1		1,23	/	8,63	5,68	0,10
Exemplo 30	Após teste de resistência A	11,7	0,25	0,51	275,1	14,2	3,45	0,06
	Inicial	/	1	/	144,3	0,88	56,1	0,95
Após teste de resistência A	17	5,58		217,9	22,13	2,21	0,04	
Exemplo 35	Após teste de resistência A	0,8	0,25	7,50	375,4	135,9	0,36	0,01
	Inicial	/						

O resultado de desempenho de catalisador de três modos (50% de temperatura de purificação de propileno) depois do teste de resistência de cada dos catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 28 e 34 indicados na Tabela 10 mostra que o catalisador obtido no Exemplo 34 com a quantidade de Pt suportado no suporte sendo 10 vezes aquela do catalisador obtido no Exemplo 28 exibe atividade mais elevada. Entretanto, o valor de atividade específica do catalisador obtido no Exemplo 34 depois de teste de resistência é abaixo de 0,04, ao mesmo tempo em que o catalisador obtido no Exemplo 28 até mesmo depois de teste de resistência manteve como elevado um valor como 0,85 em seu valor de atividade específica. Destes resultados, foi averiguado que a deterioração de desempenho de catalisador pode ser inibida suficientemente. Isto é estimado ser atribuível ao fato como segue. Isto é, em um catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 28, uma diferença de desempenho antes de e depois do teste de resistência é pequena porque sítios de conservação suficientes para o número de átomos de metal nobre estão presentes na superfície de suporte que induz à inibição de desenvolvimento a partir do grão de Pt. Por outro lado, em um catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 34, uma diminuição na atividade catalítica para o desempenho inicial é notável porque átomos de Pt extras são desenvolvidos a partir de grão após o teste de resistência.

Além disso, a comparação de desempenhos de catalisador de três modos (50% de temperatura de purificação de propileno) dos catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 30 e 35 depois de teste de resistência revela que, embora tendo a mesma quantidade de Pt e a mesma composição de suporte, os dois catalisadores têm uma diferença de quase 100°C em 50% de temperatura de purificação de propileno. Estes resultados são estimados serem atribuíveis ao fato que o suporte usado pelo catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 35 tem uma área de superfície insuficiente até mesmo se tiver a mesma composição como o suporte utilizado para catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 29 e desse modo não tem nenhum sítio suficiente para o

número de átomos de metal nobre na superfície de suporte, sendo incapaz de manter o metal nobre em um estado de dispersão elevado.

< Teste de resistência B (950°C) >

Um teste de resistência rico/escasso imitando o modo de resistência de um catalisador de três modos foi realizado usando os catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 28, 29 e 31 a 34. Em outras palavras, primeiramente, cada catalisador foi moído para um tamanho de 0,5 mm a 1 mm usando um método de prensa isostática fria (método de CIP) a uma pressão de 1 t/cm<sup>2</sup> para produzir um catalisador em forma de pélete. Em seguida, um gás rico (CO (5% em volume)/CO<sub>2</sub> (10% em volume)/H<sub>2</sub>O (3% em volume)/N<sub>2</sub> (equilíbrio) e um gás escasso (O<sub>2</sub> (5% em volume)/CO<sub>2</sub> (10% em volume)/H<sub>2</sub>O (3% em volume)/N<sub>2</sub> (equilíbrio), para ser 500 cc/min para 3 g do catalisador em forma de pélete resultante, foram fluídos alternadamente (em uma atmosfera de gás modelo) a cada 5 minutos e mantidos a uma temperatura de 950°C durante 5 horas (Teste de Resistência).

A área de superfície específica de cada catalisador e um diâmetro médio de partícula de um metal nobre depois de tal teste de resistência, foram avaliados, os resultados obtidos listados na Tabela 11. Além disso, o diâmetro médio de partícula de partículas de metal nobre foi avaliado pelo método de quimissorção de CO descrito na JP 2004-340637 A.

< Condições do Processamento de Regeneração >

0,7 g de cada dos catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 28, 29 e 31 a 34 depois do Teste de Resistência B foi submetido ao tratamento por oxidação (processamento de redispersão) a 800°C durante 15 minutos em uma atmosfera na qual um gás incluindo O<sub>2</sub> (20% em volume)/He (80% em volume) foi fluída para ser 150 mL/min para 0,7 g de um catalisador para tentar a redispersão de um metal nobre. Os diâmetros médios de partícula das partículas de metal nobre dos catalisadores para purificação de gás exaurido depois de tal processamento de redispersão são cada mostrado na Tabela 11. Além disso, o diâmetro médio de partícula de um metal nobre foi avaliado pelo método de quimissorção de

CO descrito na JP 2004-340637 A. Tal processamento de redispersão e o pré-tratamento de redução pelo método de quimissorção de CO alcançaram os tratamentos por oxidação e de redução de cada catalisador para purificação de gás exaurido que foi considerado como processamento de regeneração.

5

[Tabela 11]

	Exemplo	Área de superfície específica do suporte (m <sup>2</sup> /g)	Quantidade de Pt para 100 g de suporte (g)	Relação de quantidade de suporte de Pt (V/X)	Método de quimiossorção de CO		Atividade específica
					Diâmetro de partícula de Pt (nm)	Grau de dispersão (%)	
28	Inicial		0,1		0,83	59,1	1,00
	Após teste de resistência B	24,6		0,39	0,94	52,1	0,88
	Após processamento de regeneração	24,6			0,88	56,5	0,96
29	Inicial		0,25		0,85	57,5	0,97
	Após teste de resistência B	24,2		0,82	4,00	12,3	0,21
	Após processamento de regeneração	24,2			1,70	29,7	0,50
31	Inicial		0,5		0,93	52,9	0,90
	Após teste de resistência B	20,6		0,77	2,31	21,3	0,36
	Após processamento de regeneração	20,6			1,76	27,6	0,47
32	Inicial		0,5		0,95	51,5	0,87
	Após teste de resistência B	15,1		1,05	1,93	25,4	0,43
	Após processamento de regeneração	15,1			1,74	28,2	0,48
33	Inicial		0,5		0,85	57,4	0,97
	Após teste de resistência B	25,3		1,88	4,84	10,1	0,17
	Após processamento de regeneração	25,3			2,10	23,0	0,39
34	Inicial		1		0,88	56,1	0,95
	Após teste de resistência B	19,1		4,97	8,79	5,6	0,09
	Após processamento de regeneração	19,1			3,97	12,4	0,21

Como também evidente a partir dos resultados listados na Tabela 11, foi averiguado que o desenvolvimento a partir do grão de Pt depois do teste de resistência nos catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 28, 29 e 31 a 33 são inibidos. Além disso, foi averiguado que, nos catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 28, 29 e 31 a 33, a atividade da quantidade de unidade de Pt (atividade específica) é tão elevada quanto 1,17 ou mais elevada até mesmo depois do teste de resistência e processamento de regeneração adicional microniza o diâmetro de partícula de Pt, fazendo com que a atividade específica seja regenerada para próximo de 0,4. Por outro lado, foi averiguado que os desenvolvimentos a partir de grão de metal nobre e sua atividade específica também diminuem para 0,1 ou mais baixo no catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 34. Adicionalmente, foi averiguado que a atividade específica não é muito melhorada embora o processamento de regeneração seja aplicado a este.

Além disso, foi averiguado que os catalisadores para purificação de gás exaurido obtido nos Exemplos 31 e 32 são obtidos suportando bário de um metal alcalino-terroso na superfície de um suporte e em seguida suportando um metal nobre e cujo desenvolvimento a partir do grão de Pt é também inibido. Este resultado é estimado ser devido à melhoria de basicidade de um suporte por adição de bário. Adicionalmente, a relação da quantidade de Pt (V) suportado no suporte para o valor padrão X da Tabela 11 obtido calculando a Equação (4) é estimada ser pequena quando comparada com o valor real uma vez que a relação que calculada assumir que a quantidade de bário suportada em um suporte é distribuída uniformemente no volume total. Da mesma forma no catalisador para purificação de gás exaurido obtido no Exemplo 33, foi averiguado que o desenvolvimento a partir do grão de Pt é inibido e que o processamento de regeneração microniza Pt que leva à regeneração de sua atividade específica. Foi averiguado que seus efeitos são também notáveis nos catalisadores para purificação de gás exaurido obtido no Exemplos 31 e 32.

### Aplicabilidade Industrial

Como descrito até agora, de acordo com a presente invenção, é possível fornecer um catalisador para purificação de gás exaurido que possa suficientemente inibir a agregação de partículas de metal nobre para suficientemente inibir o desenvolvimento a partir do grão do metal nobre até mesmo se exposto ao gás exaurido de temperatura elevada durante um período longo de tempo, desse modo sendo capaz de suficientemente inibir a redução de atividade catalítica e pode redispersar as partículas de metal nobre em pouco tempo para facilmente regenerar a atividade catalítica quando submetido ao desenvolvimento a partir do grão em uso até mesmo se as partículas de metal nobre estão em uma região de temperatura relativamente baixa, bem como é capaz de se regenerar facilmente embora em um estado no qual o catalisador seja instalado dentro de um sistema de exaustão de uma motor de combustão interna e um método de regeneração para o catalisador para purificação de gás exaurido, e um aparato para purificação de gás exaurido e um método para purificação de gás exaurido que usa o catalisador para purificação de gás exaurido.

Conseqüentemente, a presente invenção é extremamente útil como uma técnica para usar um catalisador para purificação de gás exaurido para remover componentes prejudiciais tal como HC, CO e NO<sub>x</sub> no gás exaurido emitido de motores de automóvel em um período longo de tempo sem deteriorar a atividade catalítica.

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para purificação de gás exaurido no qual um metal nobre é suportado em um suporte de metal-óxido, em que:

o suporte contém um óxido de composto de alumínio e/ou zircônia, e pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo consistindo em elementos de metal alcalino-terroso, elementos de terra-rara e elementos do grupo 3A;

um componente de adição sustentado no suporte, e contendo pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo consistindo em elementos de metal alcalino-terrosos, elementos de terra-rara e elementos do grupo 3A,

uma quantidade do metal nobre sustentado no suporte varia de 0,05% a 2% em massa para a massa do catalisador, e uma relação molar (quantidade de componente de adição / quantidade de metal nobre) de uma quantidade do componente de adição sustentado no suporte para a quantidade do metal nobre, varia de 0,5 a 20 em termos de metal.

em uma atmosfera de oxidação, o metal nobre existe na superfície do suporte em estado de oxidação elevado, e o metal nobre de liga com um cátion do suporte por um átomo de oxigênio na superfície do suporte para formar uma camada de óxido de superfície, e

em uma atmosfera de redução, o metal nobre existe na superfície do suporte em um estado de metal, e uma quantidade de metal nobre exposto à superfície do suporte, medida por quimissorção de CO, é 10% ou mais em relação atômica para uma quantidade inteira do metal nobre no suporte.

2. Catalisador, para purificação de gás exaurido, de acordo com a reivindicação 1, em que o metal nobre é pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em platina, paládio e ródio.

3. Catalisador, para purificação de gás exaurido, de acordo com a reivindicação 1, em que um valor da energia de ligação do orbital 1s de um átomo de oxigênio no suporte indica um valor de 531 eV ou menos.

4. Catalisador, para purificação de gás exaurido, de acordo com reivindicação 1, em que uma eletronegatividade de pelo menos um cátion entre cátions no suporte é mais baixa do que a eletronegatividade de zircônio.

5. Catalisador, para purificação de gás exaurido, de acordo com a reivindicação 1, em que uma relação molar de um cátion para o metal nobre (cátion/metal nobre) é 1,5 ou mais, o cátion estando exposto à superfície do suporte e tendo uma eletronegatividade mais baixa do que a eletronegatividade de zircônio.

6. Catalisador, para purificação de gás exaurido, de acordo com a reivindicação 1, em que o suporte contém um óxido de composto de alumínio de e/ou de zircônia, e pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo consistindo em magnésio, cálcio, bário, lantânio, cério, neodímio, praseodímio, ítrio e escândio.

7. Catalisador, para purificação de gás exaurido, de acordo com a reivindicação 1, em que o componente de adição contém pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo consistindo em magnésio, cálcio, neodímio, praseodímio, bário, lantânio, cério, ítrio e escândio.

8. Catalisador, para purificação de gás exaurido, de acordo com a reivindicação 1, compreendendo ainda ferro sustentado no suporte, em que uma relação molar (quantidade de ferro/quantidade de metal nobre) de uma quantidade do ferro no suporte para a quantidade do metal nobre varia de 0,8 a 12 em termos de metal.

9. Catalisador, para purificação de gás exaurido, de acordo com a reivindicação 1; em que

o suporte é um suporte tendo uma estrutura de fluoreto e contendo um óxido de composto de zircônio e pelo menos um elemento de metal incluindo cério e selecionado a partir do grupo consistindo em elementos de terra-rara e elementos metal alcalino-terrosos; e

uma quantidade do elemento metal contido no suporte varia de 51% em mol a 75% em mol em termos de metal relativo ao suporte; uma quantidade de cério contida no elemento de metal está em uma faixa de 90% em mol ou mais elevada em termos de metal relativo ao elemento de metal; e uma quantidade do metal nobre suportado em 100 g do suporte é duas vezes ou menos um valor padrão X e varia de 0,01 g a 0,8 g, o valor padrão X que é calculado através da Equação (1):

$$X = (\sigma / 100) \times S/s \div N \times M_{nm} \times 100 \quad (1)$$

em que X representa o valor padrão (unidade: g) da quantidade do metal nobre para 100 g do suporte;  $\sigma$  representa uma probabilidade (unidade:%) na qual o elemento de metal é cercado pelo elemento de metal, a probabilidade  $\sigma$  sendo calculada pela Equação (2):

$$\sigma = M - 50 \quad (2)$$

- 5 em que M representa a relação (unidades: % em mol) do elemento de metal contido no suporte; S representa uma área de superfície específica (unidades:  $m^2/g$ ) do suporte; s representa uma área de unidade (unidades:  $\text{Å}^2/\text{número}$ ) por cátion, a área de unidade s que é calculada pela Equação (3):  
Fórmula 1

$$s = \{a^2 + (\sqrt{2}) \times a^2 + (\sqrt{3}/2) \times a^2\} / 3 \div 2 \quad (3)$$

- 10 onde a representa uma constante de treliça (unidade:  $\text{Å}$ ); N representa o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  (unidade: número); e  $M_{nm}$  representa o peso atômico do metal nobre sustentado no suporte.

10. Método de regeneração, para um catalisador para purificação de gás exaurido, em que tratamento por oxidação de aquecimento em  
15 uma atmosfera de oxidação que contém oxigênio e tratamento de redução são aplicados ao catalisador para purificação de gás exaurido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, 7, 9, 10 e 12.

11. Método de regeneração de acordo com a reivindicação 13, em que a temperatura no tratamento por oxidação é de  $500^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ .

- 20 12. Método de regeneração de acordo com a reivindicação 13, em que a concentração de oxigênio na atmosfera de oxidação é 1% em volume ou mais elevada.

13. Método de regeneração de acordo com a reivindicação 13,

em que o tratamento por oxidação e o tratamento de redução são aplicados em um estado no qual o catalisador para purificação de gás exaurido é instalado dentro um sistema de exaustão de um motor de combustão interna.

5 14. Método de regeneração, de acordo com a reivindicação 13, compreendendo:

uma etapa para montar um sensor de temperatura no catalisador para purificação de gás exaurido e em seguida determinar a extensão de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido na base de um tempo de operação e uma temperatura detectada pelo sensor de temperatura; e

10

uma etapa para iniciar o processamento de regeneração depois que o catalisador é determinado estar em um estado de deterioração.

15 15. Método de regeneração de acordo com a reivindicação 13, compreendendo:

uma etapa para determinar um estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido usando um dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador para determinar o estado de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido; e

uma etapa para iniciar o processamento de regeneração depois que o catalisador foi determinado estar em um estado de deterioração.

20

16. Aparelho para purificação de gás exaurido, compreendendo:  
um tubo de alimentação de gás exaurido,  
um catalisador para purificação de gás exaurido como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, 7, 9, 10 e 12, o catalisador sendo colocado dentro do tubo de alimentação de gás exaurido,

25

um sensor de temperatura montado no catalisador para purificação de gás exaurido, e

um meio de controle para determinar a extensão de deterioração do catalisador para purificação de gás exaurido em base de um tempo de operação e uma temperatura detectada pelo sensor de temperatura e controle para iniciar o processamento de regeneração de aplicação de tratamento por oxidação de aquecer em uma atmosfera de oxidação que contém oxí-

30

gênio, e tratamento de redução, depois que o catalisador é determinado estar em um estado de deterioração.

17. Aparelho para purificação de gás exaurido, compreendendo:  
um tubo de alimentação de gás exaurido,

5 um catalisador para purificação de gás exaurido como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, 7, 9, 10 e 12, o catalisador sendo colocado dentro do tubo de alimentação de gás exaurido,

um dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador para determinar o estado de deterioração do catalisador para purificação de  
10 gás exaurido, e

um meio de controle para controle de modo a iniciar o processamento de regeneração de aplicar, ao catalisador, tratamento por oxidação de aquecer em uma atmosfera de oxidação que contém oxigênio, e tratamento de redução, depois do estado de deterioração do catalisador para  
15 purificação de gás exaurido ser determinado por meio do dispositivo de diagnóstico de deterioração de catalisador.

18. Método para purificação de gás exaurido, compreendendo purificar gás exaurido levando o gás exaurido em contato com um catalisador para purificação de gás exaurido como definido em qualquer uma das  
20 reivindicações 1 a 5, 7, 9, 10 e 12.

Fig.1

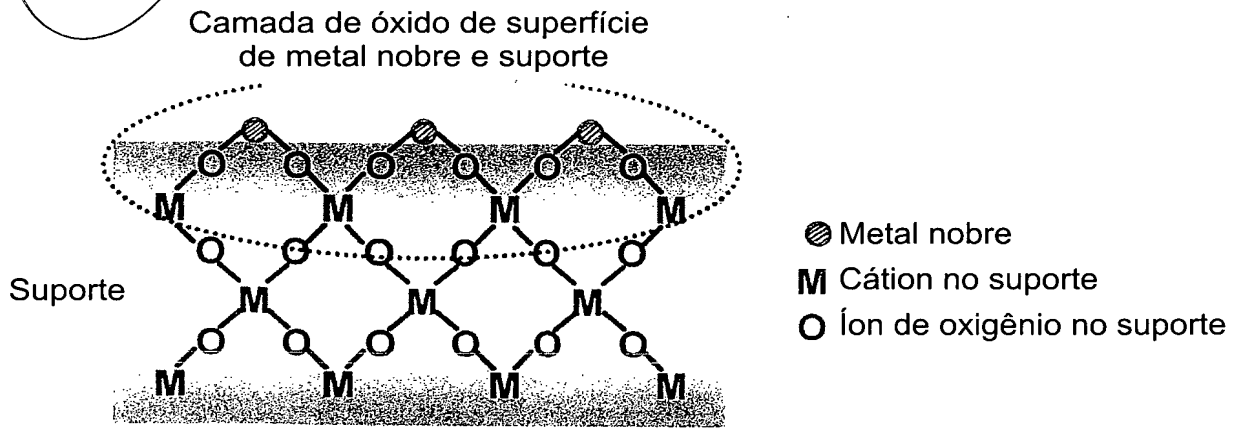


Fig.2

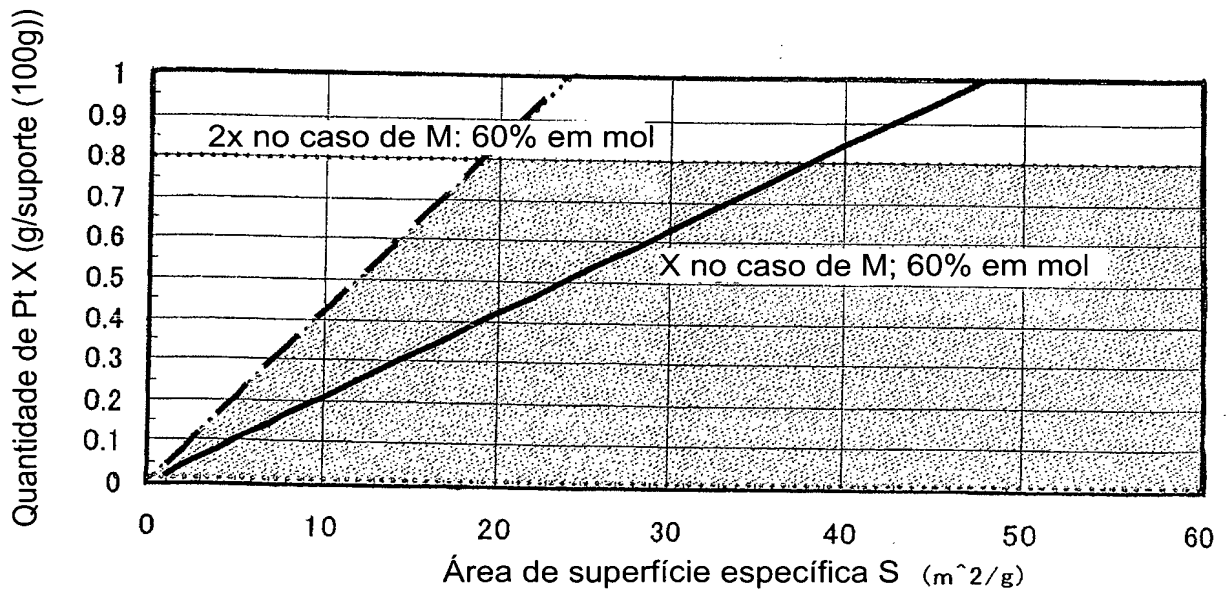


Fig.3

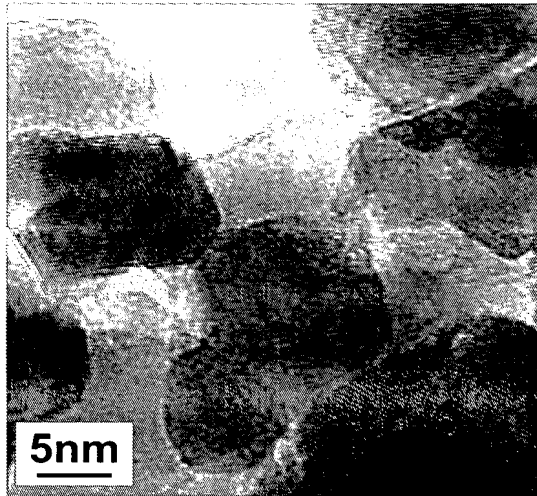


Fig.4

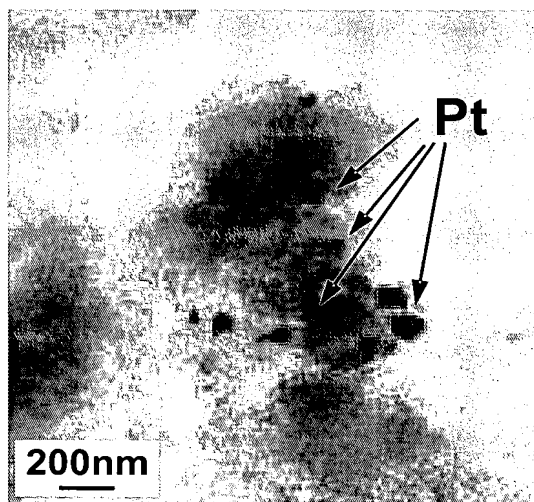


Fig.5

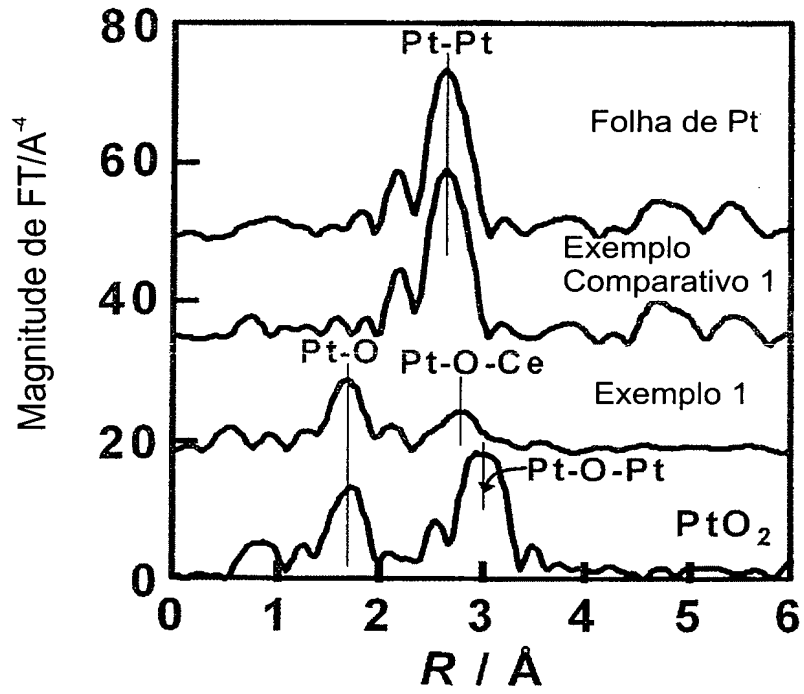


Fig.6

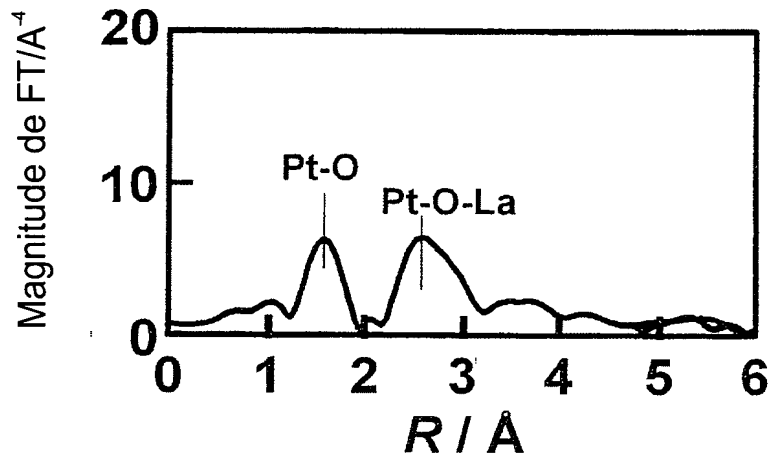


Fig.7

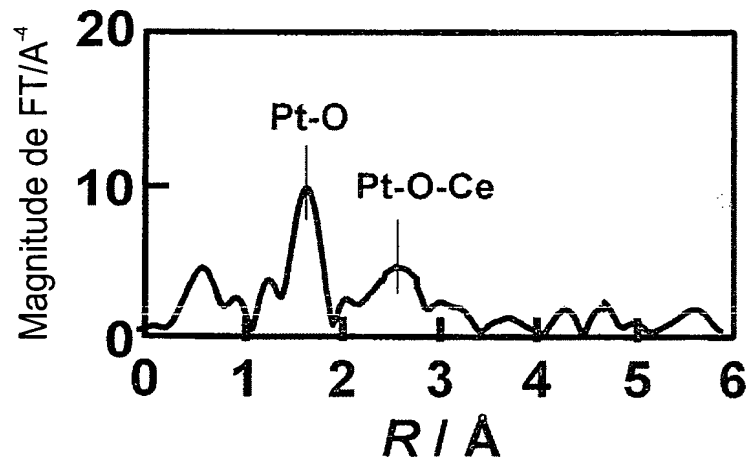


Fig.8

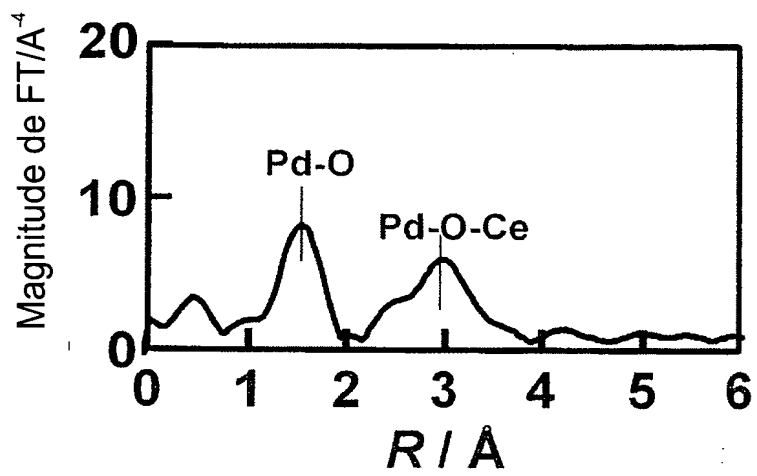


Fig.9

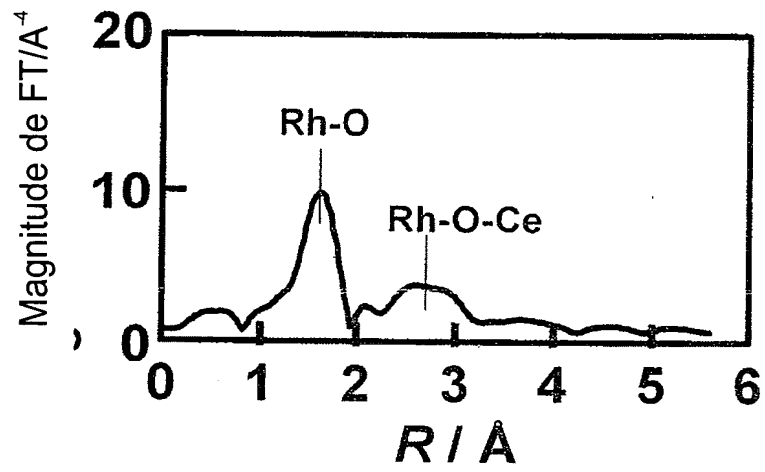
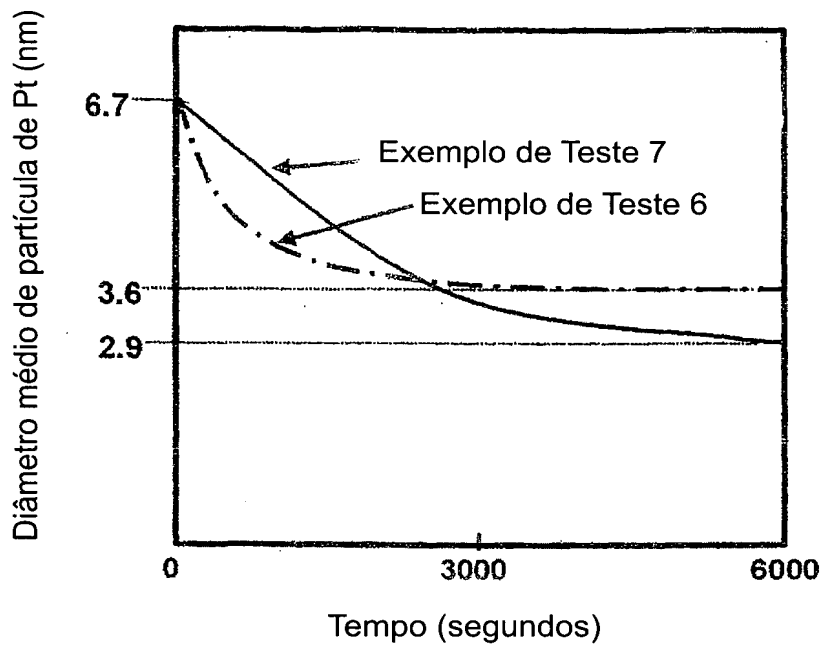


Fig.10



**RESUMO**

Patente de Invenção: "CATALISADOR PARA PURIFICAÇÃO DE GÁS EXAURIDO, MÉTODO DE REGENERAÇÃO PARA O CATALISADOR, E MECANISMO E MÉTODO PARA A PURIFICAÇÃO DE GÁS EXAURIDO  
5 UTILIZANDO O CATALISADOR".

A presente invenção refere-se a um catalisador para purificação de gás exaurido no qual um metal nobre é sustentado em um suporte de óxido de metal em que, em uma atmosfera de oxidação, o metal nobre existe na superfície do suporte em estado elevado de oxidação, e o metal nobre se  
10 liga com um cátion do suporte por um átomo de oxigênio na superfície do suporte para formar uma camada de óxido de superfície e, em uma atmosfera de redução, o metal nobre existe na superfície do suporte em um estado de metal, e uma quantidade de metal nobre exposto à superfície do suporte, medida por quimissorção de CO, é 10% ou mais em relação atômica para  
15 uma quantidade inteira do metal nobre sustentada no suporte.