

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

(21) **PI0706869-7 A2**



\* B R P I 0 7 0 6 8 6 9 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 15/01/2007  
(43) Data da Publicação: 12/04/2011  
(RPI 2101)

(51) *Int.Cl.:*  
B01D 46/24  
B01D 53/94  
B01D 33/00  
B01J 23/58

(54) Título: **CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE EXAUSTÃO**

(30) Prioridade Unionista: 17/01/2006 JP 2006-008894

(73) Titular(es): Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha

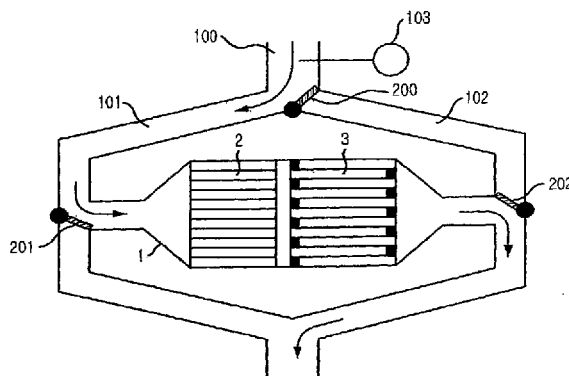
(72) Inventor(es): Hitoshi Kato

(74) Procurador(es): David do Nascimento Advogados Associados

(86) Pedido Internacional: PCT JP07050857 de 15/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/083779 de 26/07/2007

(57) Resumo: CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GAS DE EXAUSTAO Trata-se de um catalisador de purificação de gás de exaustão. O catalisador inclui um substrato de filtro que tem uma estrutura de fluxo de parede e um leito de catalisador formado nas paredes divisórias de células do substrato de filtro. O leito de catalisador contém um óxido poroso, um metal nobre suportado no óxido poroso, e um metal alcalino suportado no óxido poroso em uma quantidade de 0.6 mole ou mais por litro do substrato de filtro. Uma vez que uma grande quantidade de metal alcalino é suportada, o metal alcalino provavelmente entra em contato com o material particulado (PM) que contém principalmente carbono. Conseqüentemente, a temperatura da oxidação do PM pode ser abaixada. Desse modo, é possível oxidar o PM até mesmo em uma temperatura baixa de 300°C ou menos.





## CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE EXAUSTÃO

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

## 1. Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um catalisador de purificação de gás de exaustão com capacidade de purificar material particulado (daqui por diante indicado como "PM"), que é contido em um gás de exaustão diesel ou algo do gênero e contém principalmente carbono, a partir de uma faixa de baixa temperatura. O catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com a presente invenção é particularmente útil como um catalisador para a purificação do gás de exaustão para os motores diesel porque ele pode purificar não somente o PM, mas também HC, CO, ou NOx.

## 2. Descrição da Técnica Correlata

No que se refere aos motores a gasolina, as quantidades de ingredientes nocivos contidos em um gás de exaustão foram reduzidas de maneira marcante em virtude dos regulamentos estritos para os gases da exaustão e o avanço das tecnologias que cumprem tais regulamentos. Por outro lado, no que se refere aos motores diesel, é difícil purificar os gases de exaustão, em comparação aos motores a gasolina, devido a uma circunstância incomum dos motores diesel de que os ingredientes nocivos são emitidos na forma de PM (particulados de carbono, particulados à base de enxofre tais como particulados de sulfato, particulados de hidrocarboneto de elevado peso molecular (fração orgânica solúvel (SOF)), ou algo do gênero).

Os purificadores de gás de exaustão conhecidos para os motores diesel, que foram desenvolvidos até a presente data, são classificados principalmente em um tipo coletor (estrutura de fluxo de parede) e um tipo aberto (estrutura de fluxo direto). Para o purificador de gás de exaustão do tipo coletor, é conhecida uma estrutura do tipo colméia obturada

(um filtro de PM diesel (daqui por diante indicado como um "DPF")) feita de cerâmica. Por exemplo, é conhecido um DPF que inclui uma estrutura de cerâmica do tipo colméia com células obturadas nas extremidades opostas das suas aberturas na forma de um padrão quadriculado alternadamente. O DPF inclui células de entrada, cada uma delas obturada em um lado a jusante do gás de exaustão da mesma, células de saída, cada uma delas arranjada adjacente às células de entrada e obturadas em um lado a montante do gás de exaustão das mesmas, e paredes divisórias de células que dividem as células de entrada e as células de saída umas das outras. Neste DPF, o gás de exaustão é filtrado por poros das paredes divisórias células, que capturam o PM, de modo que a emissão de PM é suprimida.

No DPF acima mencionado, no entanto, um aumento na perda da pressão ocorre devido à acumulação de PM. Em consequência disto, é necessário regenerar o DPF periodicamente ao remover o PM acumulado utilizando um determinado meio. De acordo com uma tecnologia convencional, quando ocorre um aumento na perda da pressão tal como acima mencionado, é possível regenerar o DPF ao queimar o PM acumulado utilizando um fluxo de gás de exaustão quente. Neste caso, no entanto, uma quantidade aumentada do PM acumulado pode causar um aumento na temperatura durante o processo de queima. Por esta razão, o DPF pode ser derretido e danificado, ou pode ser rompido devido à tensão térmica.

Portanto, catalisadores de filtro foram desenvolvidos recentemente. Por exemplo, a publicação do pedido de patente japonês n°. 7-106290 descreve um catalisador de filtro, em que o catalisador de filtro compreende uma camada de revestimento feita de alumina, etc., e formada sobre as superfícies de paredes divisórias de células de um DPF, e um metal catalítico tal como a platina

(Pt) suportado na camada de revestimento. Com este catalisador de filtro, o PM capturado é oxidado e queimado de acordo com uma reação catalítica do metal catalítico. Enquanto o PM é queimado simultaneamente com ou sucessivamente à captura do mesmo, o catalisador de filtro pode ser regenerado continuamente. A reação catalítica é executada a uma temperatura relativamente baixa. Além disso, a queima é executada para uma pequena quantidade de PM capturado. Em consequência disto, a tensão térmica aplicada ao catalisador de filtro é baixa. Desse modo, há uma vantagem, uma vez que a ruptura do catalisador de filtro é impedida.

A publicação de pedido de patente japonês n°. 9-094434 também descreve um catalisador de filtro no qual uma camada de revestimento que suporta um metal catalítico é formada não somente nas paredes divisórias das células, mas também nos poros das paredes divisórias de células. Uma vez que o metal catalítico também é suportado nos poros das paredes divisórias de células, o metal catalítico provavelmente entra em contato com o PM. O PM capturado pelos poros também pode ser oxidado e queimado.

O metal alcalino ou o metal alcalino-terroso suportado em uma camada de revestimento de um filtro catalisador, junto com o metal nobre, também são apresentados na publicação do pedido de patente japonês n°. 2003-049627 ou na publicação do pedido de patente japonês n°. 2003-049631. O metal alcalino ou alcalino-terroso forma um nitrato ou um sulfato em um gás de exaustão. Quando o nitrato ou o sulfato é decomposto, oxigênio ativo é emitido. Com o oxigênio ativo, é possível oxidar o PM. Desse modo, é possível oxidar eficazmente o PM, e desse modo para purificar eficazmente o gás de exaustão.

No entanto, o catalisador de filtro que inclui a

camada de revestimento que suporta o metal alcalino ou alcalino-terroso, juntamente com o metal nobre, também têm um problema, uma vez que um desempenho da oxidação de PM suficiente não pode ser exibido em uma faixa de operação  
5 geral de aproximadamente 400°C ou menos.

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção foi elaborada em vista dos problemas acima mencionados, e um aspecto da invenção consiste na apresentação de um catalisador de purificação de  
10 gás de exaustão que tem a capacidade de oxidar o PM até mesmo em uma faixa de baixa temperatura de 300°C ou menos e de intensificar o desempenho da oxidação do PM.

Em um aspecto, a presente invenção apresenta um catalisador de purificação de gás de exaustão que compreende:  
15 um substrato de filtro que tem uma estrutura de fluxo de parede, em que o substrato inclui células de entrada, cada uma delas obturada em um lado a jusante do gás de exaustão das células de entrada, células de saída, cada uma delas arranjada adjacente às células de entrada e obturadas em um  
20 lado a montante do gás de exaustão das células de saída, e paredes divisórias de células porosas que dividem as células de entrada e as células de saída umas das outras, e uma pluralidade de poros; e um leito de catalisador formado nas paredes divisórias de células, em que o leito de catalisador  
25 contém um óxido poroso, um metal nobre suportado no óxido poroso, e um metal alcalino suportado no óxido poroso em uma quantidade de 0,6 mole ou mais por litro do substrato de filtro, e oxida o material particulado (PM), que contém principalmente carbono, e é capturado pelo substrato de  
30 filtro, a partir de uma faixa de baixa temperatura de 300°C ou menos.

O catalisador também pode compreender uma camada de proteção forma entre o substrato de filtro e o leito de

catalisador, e feita de um óxido reagível com o metal alcalino.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Os objetivos acima e outros ainda, e as características da presente invenção tornar-se-ão aparentes a partir da seguinte descrição da realização preferida, tomada conjuntamente com os desenhos anexos, nos quais:

a FIGURA 1 é uma vista de explanação que ilustra uma estrutura de um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com uma realização exemplificadora da presente invenção;

a FIGURA 2 é um gráfico que ilustra uma temperatura de iniciação de oxidação de PM e uma temperatura de pico da oxidação de PM;

a FIGURA 3 é um gráfico que ilustra uma relação entre a temperatura e a pressão diferencial;

a FIGURA 4 é um gráfico que ilustra uma relação entre uma quantidade de suporte de potássio e a temperatura de iniciação da oxidação de PM; e

a FIGURA 5 é uma vista de explanação que ilustra uma estrutura de um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com uma outra realização exemplificadora da presente invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS REALIZAÇÕES PREFERIDAS

Várias realizações da presente invenção serão descritas agora em detalhes com referência aos desenhos anexos.

A presente invenção apresenta um catalisador de purificação de gás de exaustão que inclui um substrato de filtro e um leito de catalisador formado nas paredes divisórias de células do substrato de filtro. O substrato de filtro tem uma estrutura de fluxo de parede similar a um DPF convencional que inclui células de entrada, cada uma delas

obturada em um lado a jusante do gás de exaustão das mesmas, células de saída, cada uma delas arranjada adjacente às células de entrada e obturadas em um lado a montante do gás de exaustão das mesmas, e paredes divisórias de células  
5 porosas que dividem as células de entrada e as células de saída umas das outras, e uma pluralidade de poros.

O substrato de filtro pode ser formado por uma espuma de metal ou um tecido não-trançado resistente ao calor. O substrato de filtro também pode ser feito de  
10 cerâmica resistente ao calor, tal como cordierita ou carboneto de silício. Por exemplo, onde o substrato de filtro é feito de cerâmica resistente ao calor, uma pasta argilosa que contém cordierita em pó como um componente principal da mesma é preparada. A pasta preparada é formada através de  
15 extrusão, e então calcinada. No lugar da cordierita em pó, uma mistura de alumina em pó, magnésia em pó e sílica em pó que tem a mesma composição que a cordierita pode ser preparada. As aberturas das células em uma extremidade do substrato de filtro são obturadas na forma de um padrão  
20 quadriculado pelas pastas argilosas que têm uma forma similar àquela das aberturas das células, respectivamente. Além disso, as aberturas das células, cada uma delas uma arranjada adjacente a uma das células obturadas, são obturadas na extremidade oposta do substrato de filtro. Em seguida, o  
25 material de obturação é fixado ao utilizar calcinação ou algo do gênero. Desse modo, um substrato de filtro que tem uma estrutura do tipo colméia pode ser fabricado. As formas em seção transversal das células de entrada e das células de saída podem ser triangulares, quadradas, sextavadas,  
30 circulares, etc. Naturalmente que elas não ficam limitados a tais formas.

As paredes divisórias de células têm uma estrutura porosa que permite que um gás de exaustão passe através das

mesmas. A fim de formar poros nas paredes divisórias de células, combustível em pó, tal como pó de carbono, pó de madeira, amido, ou pó de resina, é misturado com a pasta. Enquanto o pó combustível é queimado durante o processo de calcinação, os poros são formados nas paredes divisórias de células. É possível controlar o diâmetro e o volume dos poros ao ajustar o tamanho e o teor do combustível em pó. As células de entrada e as células de saída se comunicam umas com as outras pelos poros. Conseqüentemente, embora o PM seja capturado nos poros, o gás pode fluir das células de entrada às células de saída através dos poros.

Preferivelmente, as paredes divisórias de células têm uma porosidade de 40% a 70%. Além disso, os poros têm preferivelmente um diâmetro médio de 10  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ . Onde as paredes divisórias de células têm a porosidade e o diâmetro médio de poro que varia tal como descrito acima, é possível suprimir um aumento na perda da pressão até mesmo quando o leito de catalisador é formado para variar de 100 g/l a 200 g/l. Também é possível suprimir uma diminuição na resistência. Desse modo, a captação do PM pode ser obtida mais eficazmente.

No catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com a presente invenção, o leito de catalisador é disposto nas paredes divisórias de células do substrato de filtro. Embora o leito de catalisador possa ser formado somente nas superfícies das paredes divisórias de células, é preferível que o leito de catalisador também seja formado nas superfícies dos pores nas paredes divisórias de células. O leito de catalisador contém um óxido poroso, um metal nobre suportado no óxido poroso, e um metal alcalino suportado no óxido poroso.

O óxido poroso pode incluir a alumina, a zircônia, a titânia, a sílica, ou a céria convencionalmente utilizadas

como um suporte de catalisador, ou um óxido ou uma mistura composta de pelo menos dois dos suportes de catalisador. Entre estes materiais, é preferida a  $\gamma$ -alumina que tem uma grande área de superfície específica.

5 O metal nobre suportado no óxido poroso pode ser selecionado entre Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, etc. Entre estes elementos, é preferível selecionar a Pt, que exibe uma atividade elevada de oxidação para o PM. Preferivelmente, a quantidade suportada de metal nobre varia de 0,1 g a 5 g por  
10 litro do substrato de filtro. Quando a quantidade suportada de metal nobre é menor do que a faixa acima, é pouco prática, devido a uma atividade excessivamente baixa. Por outro lado, quando a quantidade suportada de metal nobre é maior do que a faixa acima, é exibida uma atividade saturada, e os custos  
15 são aumentados. O suporte do metal nobre pode ser obtido por um método de suporte por adsorção, um método de suporte por impregnação, ou algo do gênero, utilizando uma solução que contém um nitrato de metal nobre dissolvido na mesma.

Para o metal alcalino suportado no óxido poroso,  
20 Na, K, Li, Cs, etc., pode ser utilizado. Entre estes elementos, o K é o preferido, o qual exibe uma atividade particularmente elevada da oxidação para o PM. Preferivelmente, a quantidade suportada de metal alcalino é de 0,6 mole ou mais por litro do substrato de filtro. Quando  
25 a quantidade suportada de metal alcalino é menor do que a faixa acima, é difícil iniciar a oxidação do PM a uma temperatura de 300/C ou menos. Embora não haja nenhum limite superior particular da quantidade suportada de metal alcalino, é preferível que a quantidade suportada de metal  
30 alcalino tenha um limite superior de aproximadamente 2 moles por litro do substrato de filtro, para a purificação de gases de exaustão de veículos. Quando a quantidade suportada de metal alcalino excede o limite superior, ocorre uma

degradação na atividade do metal nobre, desse modo degradando o desempenho na capacidade de purificação de HC, CO, NOx, etc.

Além do metal nobre e do metal alcalino, metais de transição, metais típicos, metais alcalino-terrosos, elementos de terras raras, etc., podem ser suportados no leito de catalisador dentro de uma faixa sem causar nenhum efeito adverso no desempenho da purificação.

O leito de catalisador é formado ao preparar uma pasta de pó do óxido poroso com um ingrediente aglutinante tal como um sol de alumina e água, ao aplicar a pasta às paredes divisórias de células, e ao calcinar a pasta aplicada, formando desse modo uma camada de revestimento. Neste caso, é preferível suportar o metal nobre e o metal alcalino na camada de revestimento. Alternativamente, uma pasta pode ser preparada ao utilizar o pó do catalisador preparado ao suportar previamente o metal nobre no pó de óxido poroso. Neste caso, o suporte do metal alcalino pode ser executado após a formação do leito de catalisador utilizando a pasta preparada. A aplicação da pasta às paredes divisórias de células pode ser efetuada ao utilizar um método de imersão geral. No entanto, é preferível remover um excesso da pasta penetrada nos poros, enquanto a pasta é preenchida de maneira forçada nos pores das paredes divisórias de células por meio de insuflação de ar ou sucção de ar.

Neste caso, a quantidade de formação da camada de revestimento ou do leito de catalisador varia preferivelmente de 30 g a 200 g por litro do substrato de filtro. Quando a quantidade de formação da camada de revestimento ou do leito de catalisador é menor do que 30 g/l, é impossível impedir uma degradação na durabilidade do metal nobre. Por outro lado, a quantidade de formação da camada de revestimento ou do leito de catalisador que excede 200 g/l é pouco prática,

devido a uma perda excessivamente alta na pressão.

Preferivelmente, uma camada de proteção feita de um óxido reagível com o metal alcalino é formada entre o substrato de filtro e o leito de catalisador. A camada de  
5 proteção funciona de modo a impedir que o metal alcalino suportado no leito de catalisador migre para o substrato de filtro em uma atmosfera à alta temperatura, e desse modo, a suprimir uma degradação na resistência do substrato de filtro. Também é possível suprimir uma degradação na  
10 concentração do metal alcalino no leito de catalisador causada pela migração do metal alcalino ao substrato de filtro. Conseqüentemente, uma degradação na atividade da oxidação do PM pode ser suprimida.

Os exemplos de óxido reagível com o metal alcalino  
15 podem ser  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , etc. Preferivelmente, a quantidade de formação da camada de proteção corresponde a uma espessura de 0,001  $\mu m$  a 5  $\mu m$  ou varia de 1 g a 50 g por litro do substrato de filtro. Quando a quantidade de formação da camada de proteção é menor do que a faixa acima, é difícil  
20 suprimir a migração do metal alcalino ao substrato de filtro. Por outro lado, a quantidade de formação da camada da proteção que excede a faixa acima é pouco prática, devido a um aumento excessivo na perda da pressão.

Ou seja, no catalisador de purificação de gás de  
25 exaustão de acordo com a presente invenção o metal alcalino é suportado em uma quantidade de 0,6 mole ou mais por litro do substrato de filtro. Uma vez que uma grande quantidade de metal alcalino é suportada tal como descrito acima, é possível obter um aumento na possibilidade de que o metal  
30 alcalino entre em contato com o PM. Além disso, a temperatura à qual o PM pode ser oxidado é abaixada, de modo que o PM possa ser oxidado a uma temperatura baixa de 300°C ou menos.

Conseqüentemente, o catalisador de purificação de

gás de exaustão de acordo com a presente invenção pode purificar o PM por meio da oxidação a partir de uma faixa de baixa temperatura inferior a 300°C, de modo que o desempenho da oxidação do PM possa ser intensificado consideravelmente.

5 Em conseqüência disto, a acumulação do PM é suprimida, suprimindo desse modo um aumento na perda da pressão. Desse modo, a regeneração contínua do catalisador para a purificação do PM pode ser conseguida de maneira estável, de modo que seja possível impedir defeitos tais como as

10 rachaduras causadas pela regeneração forçada. Onde uma camada de proteção feita de um óxido reagível com o metal alcalino é formada entre o substrato de filtro e o leito de catalisador, tal como descrito acima, é possível impedir que o metal alcalino migre para o substrato de filtro pela camada

15 de proteção. Conseqüentemente, é possível suprimir uma degradação na resistência do substrato de filtro de acordo com uma reação do metal alcalino com a cordierita. Também é possível suprimir uma degradação no desempenho da oxidação do PM, uma vez que o consumo do metal alcalino é suprimido de

20 acordo com a reação.

#### EXEMPLOS

##### (Exemplo 1)

A FIGURA 1 ilustra um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com este exemplo. Este catalisador

25 inclui: um substrato de filtro 1 que inclui as células de entrada 10, cada uma delas obturada em um gás de exaustão no lado a jusante das mesmas, as células de saída 11, cada uma delas arranjada adjacente às células de entrada, e obturadas em um gás de exaustão no lado a montante das mesmas, e as

30 paredes divisórias de células porosas 12 que dividem as células de entrada 10 e as células de saída 11 umas das outras; e um leito de catalisador 2 formado nas superfícies das paredes divisórias de células 12 e nas superfícies dos

poros formados nas paredes divisórias de células 12.

Para o substrato de filtro 1, é utilizado um DPF feito de cordierita comercialmente disponível. Este DPF tem um tamanho de corpo de teste (35 centímetros cúbicos, 30 milímetros (diâmetro) x 50 milímetros (comprimento)), e uma porosidade de 60% a 67%, um volume de poro de 0,58 cc/g a 0,65 cc/g, e um diâmetro médio de poro de 25  $\mu\text{m}$  a 35  $\mu\text{m}$  nas paredes divisórias de células 12. Uma descrição detalhada da estrutura do leito de catalisador 2 será fornecida através de uma descrição de um método para manufaturar o leito de catalisador 2.

Uma pasta é preparada ao misturar o pó de catalisador que suporta previamente Pt com pó de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (área de superfície específica de 220  $\text{m}^2/\text{g}$ ), juntamente com um sol de alumina e água com troca de íons, de maneira tal que a mistura tem uma viscosidade de 100 cps ou menos. A pasta preparada é triturada de uma maneira tal que os seus grãos sólidos têm um diâmetro médio de 1  $\mu\text{m}$  ou menos. Em seguida, o substrato de filtro 1 é mergulhado na pasta, para permitir que a pasta seja introduzida nas células. A pasta é sugada então da extremidade oposta do substrato de filtro 1 à extremidade mergulhada em um estado em que o substrato de filtro 1 foi tirado para cima fora da pasta, para remover um excesso da pasta do substrato de filtro 1. Depois de ser secado por ventilação, o substrato de filtro 1 é calcinado a 500°C por três horas. Este procedimento é executado duas vezes, a fim de ajustar a formação da camada de revestimento de maneira tal que a camada de revestimento seja formada nas células de entrada 10 e nas células de saída 11 substancialmente nas mesmas quantidades, respectivamente. A quantidade de formação da camada de revestimento é de 150 g por litro do substrato de filtro 1. A camada de revestimento

é formada nas superfícies das células de entrada 10 e das células de saída 11 e nas superfícies dos poros. A quantidade de suporte de Pt da camada de revestimento é de 3 g/l.

A fim de suportar Li na camada de revestimento em  
5 uma quantidade de 0,6 mole/l, uma determinada quantidade de uma solução aquosa de acetato de lítio que tem uma certa concentração é impregnada então na camada de revestimento. Depois de ser secada, a camada de revestimento é calcinada a 300°C por três horas. Desse modo, a camada de revestimento 2  
10 de suporte de Pt e Li é completamente formada.

(Exemplo Comparativo 1)

Um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com o Exemplo Comparativo 1 é preparado da mesma maneira que o Exemplo 1, exceto pelo fato que a quantidade  
15 suportada de Li é de 0,3 mole/l.

(Exemplo 2)

Um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com o Exemplo 2 é preparado da mesma maneira que o Exemplo 1, exceto pelo fato que uma solução aquosa de acetato  
20 de potássio é utilizada no lugar da solução aquosa de acetato de lítio, e K é suportado na camada de revestimento em uma quantidade de 0,6 mole/l.

(Exemplo 3)

Um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com o Exemplo 3 é preparado da mesma maneira que o Exemplo 1, exceto pelo fato que uma solução aquosa de acetato  
25 de potássio é utilizada no lugar da solução aquosa de acetato de lítio, e K é suportado na camada de revestimento em uma quantidade de 1,5 mole/l.

30 (Exemplo Comparativo 2)

Um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com o Exemplo Comparativo 2 é preparado da mesma maneira que o Exemplo 1, exceto pelo fato que uma solução

aquosa de acetato de potássio é utilizada no lugar da solução aquosa de acetato de lítio, e K é suportado na camada de revestimento em uma quantidade de 0,3 mole/l.

(Exemplo Comparativo 3)

5 Um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com o Exemplo Comparativo 3 é preparado da mesma maneira que o exemplo 1, exceto pelo fato que o metal alcalino não é suportado.

(Exemplo Comparativo 4)

10 Um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com o Exemplo Comparativo 4 é preparado da mesma maneira que o Exemplo 1, exceto pelo fato que uma solução aquosa de acetato de bário é utilizada no lugar da solução aquosa de acetato de lítio, e Ba é suportado na camada de  
15 revestimento em uma quantidade de 0,3 mole/l.

< Exemplo Experimental 1 >

Cada um dos catalisadores descritos acima foi montado em um sistema de exaustão de uma bancada de motor, na qual foi montado um motor diesel (volume de deslocamento:  
20 2.000 centímetros cúbicos). Para a fixação do PM a cada catalisador, o motor diesel foi operado por duas horas sob as condições de rpm de um motor de 2.000 rpm, um torque de 3,0 kg, e uma temperatura do gás de exaustão de 250°C.

Cada catalisador com PM fixado foi carregado em um  
25 aparelho de avaliação, e então submetido a um aumento na temperatura da temperatura ambiente a uma temperatura de 600°C a uma razão de 10°C/min sob as condições em que um gás modelo que consiste em 10% de O<sub>2</sub>, 500 ppm de NO, e o restante consiste em N<sub>2</sub> fluiu através do catalisador a uma vazão de  
30 0,03 m<sup>3</sup>/min.

A concentração do CO<sub>2</sub> em um gás emitido de cada catalisador durante o aumento da temperatura foi medida continuamente. Com base nos resultados da medição, a

temperatura, em que a emissão do CO<sub>2</sub> foi iniciada, foi registrada como uma temperatura de iniciação da oxidação do PM, e a temperatura, em que a concentração medida do CO<sub>2</sub> teve um valor de pico, foi registrada como uma temperatura de pico da oxidação de PM. A FIGURA 2 ilustra os resultados registrados.

< Exemplo Experimental 2 >

Para cada um dos catalisadores de acordo com os Exemplos 2 e 3 e o Exemplo Comparativo 2, a diferença da pressão entre o gás introduzido no catalisador e o gás emitido do catalisador durante o aumento da temperatura foi medida continuamente. A FIGURA 3 ilustra os resultados medidos.

< Avaliação >

Com referência à FIGURA 2, pode ser observado que os catalisadores dos exemplos, em que Li ou K são suportados em uma quantidade de 0,6 mole/l, exibem uma baixa temperatura de iniciação da oxidação do PM e uma baixa temperatura de pico da oxidação do PM, em comparação com os catalisadores dos Exemplos Comparativos 1 e 2. Isto é, pode ser claramente observado que os catalisadores dos exemplos podem oxidar o PM a partir de uma faixa de baixa temperatura, e exibem uma atividade elevada de oxidação do PM na faixa de baixa temperatura.

Também pode ser observado que a quantidade suportada de K é preferivelmente de 1,5 g/l, em comparação a 0,6 g/l, porque o catalisador do Exemplo 3 exibe temperaturas baixas do que aquele do Exemplo 2. Além disso, pode ser observado que K é mais preferível do que Li porque o catalisador do Exemplo 2 exibe temperaturas mais baixas do que aquele do Exemplo 1. Por outro lado, pode ser observado que Ba que representa o metal alcalino-terroso do Exemplo Comparativo 4 não tem nenhum efeito obtido em um estado

suportado.

Tal como mostrado na FIGURA 3, no catalisador do Exemplo 2 a sua pressão diferencial, que aumentou, diminui ligeiramente em torno de 300°C, aumenta outra vez, e então  
5 diminui bastante em torno de 400°C. No catalisador do Exemplo 3, a sua pressão diferencial, que aumentou, diminui bastante em torno de 280°C. No catalisador do Exemplo Comparativo 2, no entanto, a sua pressão diferencial ainda exhibe um aumento em torno de 300°C, e exhibe inicialmente uma diminuição em  
10 torno de 400°C.

Isto é, a diminuição na pressão diferencial no catalisador do Exemplo 2 perto de 300°C para o momento é devida à presença de K a uma alta concentração de 0,6 mole/l. No catalisador do Exemplo 3, em que K é suportado a uma alta  
15 concentração de 1,5 mole/l, esta diminuição é predominantemente exibida. Tal como mostrado na FIGURA 2, as diferenças do efeito entre o Exemplo 2, o Exemplo 3 e o Exemplo Comparativo 2 correspondem às diferenças da ação descrita acima, respectivamente. Conseqüentemente, pode ser  
20 observado que é necessário suportar K em uma quantidade de 0,6 mole/l.

#### < Exemplo Experimental 3 • Avaliação >

Foi preparada uma pluralidade de catalisadores da mesma maneira que no Exemplo 2, exceto pelo fato que eles  
25 tinham quantidades de suporte de K diferentes dentro de uma faixa de 0 mole/l a 1,5 mole/l, respectivamente. Para cada um dos catalisadores preparados, uma temperatura de iniciação da oxidação do PM foi medida de acordo com o método descrito acima. A FIGURA 4 ilustra os resultados medidos.

30 Com referência à curva da FIGURA 4, pode ser observado que há um ponto de inflexão em torno de uma quantidade de suporte de K de 0,5 mole/l, e uma temperatura de iniciação da oxidação do PM de 300°C ou menos é exibida

quando a quantidade de suporte de K é de 0.6 mole/l ou mais.

(Exemplo 4)

A FIGURA 5 ilustra um catalisador de purificação de gás de exaustão de acordo com este exemplo. O catalisador de acordo com este exemplo inclui: um substrato de filtro 1 que inclui as células de entrada 10, cada uma delas obturada em um lado a jusante do gás de exaustão das mesmas, as células de saída 11 arranjadas adjacentes às células de entrada e obturadas em um lado a montante do gás de exaustão das mesmas, as paredes divisórias de células 12 que dividem as células de entrada 10 e as células de saída 11 umas das outras; uma camada de proteção 3 formada nas superfícies das paredes divisórias de células 12 e nas superfícies dos poros formados nas paredes divisórias de células 12; e um leito de catalisador 2 formado na superfície da camada de proteção 3. Este catalisador é idêntico àquele do Exemplo 2, exceto pelo fato que o catalisador inclui a camada de proteção 3. Conseqüentemente, uma descrição detalhada da estrutura do leito de catalisador 2 será fornecida através de uma descrição de um método para manufaturar o leito de catalisador 2.

O substrato de filtro 1 é mergulhado em uma pasta, na qual um sol de sílica é distribuído, para permitir que a pasta seja introduzida nas células. A pasta é sugada então da extremidade oposta do substrato de filtro 1 à extremidade mergulhada em um estado em que o substrato de filtro 1 foi tirado para cima fora da pasta, para remover um excesso da pasta do substrato de filtro 1. Depois de ser secado por meio de ventilação, o substrato de filtro 1 é calcinado a 500°C por três horas. Este procedimento é executado duas vezes, a fim de ajustar a formação da camada de proteção de maneira tal que a camada de proteção seja formada nas células de entrada 10 e nas células de saída 11 substancialmente nas

mesmas quantidades, respectivamente. A quantidade de formação da camada de proteção é de 20 g por litro do substrato de filtro 1 (substancialmente uma espessura de 1  $\mu\text{m}$ ). Em seguida, o leito de catalisador 2 é formado da mesma maneira que aquele do Exemplo 2.

(Exemplo 5)

A camada de proteção 3 que é feita de  $\text{TiO}_2$  é formada da mesma maneira que no Exemplo 4, exceto pelo fato que um sol de titânia é utilizado no lugar do sol de sílica. Em seguida, o leito de catalisador 2 é formado da mesma maneira que aquele do Exemplo 2.

(Exemplo 6)

A camada de proteção 3 que é feita de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é feita da mesma maneira que no Exemplo 4, exceto pelo fato que um sol de alumina é utilizado no lugar do sol de sílica. Em seguida, o leito de catalisador 2 é formado da mesma maneira que aquele do Exemplo 2

< Exemplo Experimental 4 • Avaliação >

Para cada um dos catalisadores de acordo com as Realizações 2, 4, 5, e 6, e o Exemplo Comparativo 3, um teste de durabilidade a alta temperatura foi realizado ao manter o catalisador em um estado aquecido em uma fornalha elétrica a  $700^\circ\text{C}$  por dez horas. Em seguida, o teste descrito acima foi realizado para medir uma temperatura de iniciação da oxidação do PM. Para cada catalisador submetido ao teste de durabilidade a alta temperatura, a resistência do substrato de filtro 1 foi medida por Autograph. Com base nos resultados medidos, os catalisadores foram avaliados com "O" quando exibem uma resistência à compressão de mais de 2 MPa, " $\Delta$ " quando exibem uma resistência à compressão que varia de 1,5 MPa a 2 MPa, ou "X" quando exibem uma resistência à compressão de menos de 1,5 MPa. A Tabela 1 mostra os

resultados avaliados.

[ Tabela 1 ]

|                       | Quantidade de suporte de K | Camada de proteção             | Temperatura de iniciação da oxidação de PM | Resistência do substrato |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------------|--|--------------------------|
| Exemplo 3             | 0,6 mole/l                 | -                              | 360°C                                      | X                        |
| Exemplo 4             | 0,6 mole/l                 | SiO <sub>2</sub>               | 316°C                                      | O                        |
| Exemplo 5             | 0,6 mole/l                 | TiO <sub>2</sub>               | 319°C                                      | O                        |
| Exemplo 6             | 0,6 mole/l                 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 341°C                                      | Δ                        |
| Exemplo Comparativo 3 | -                          | -                              | 434°C                                      | O                        |

Com referência à Tabela 1, pode ser observado que o catalisador do Exemplo 2 exibe uma degradação na resistência do substrato após o teste de durabilidade a alta temperatura. No entanto, tal degradação na resistência do substrato pode ser suprimida mediante a formação de uma camada de proteção, tal como nos Exemplos 4 a 6. Quando uma camada de proteção feita de SiO<sub>2</sub> ou de TiO<sub>2</sub> é formada, são obtidos resultados similares àqueles do Exemplo Comparativo 3 que não suporta nenhum K. Neste caso, conseqüentemente, é possível suprimir intensamente uma degradação na resistência do substrato.

Embora a invenção tenha sido mostrada e descrita com respeito às realizações preferidas, deve ficar compreendido pelos elementos versados na técnica que várias mudanças e modificações podem ser feitas sem que se desvie do caráter e âmbito da invenção tal como definido nas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE EXAUSTÃO, caracterizado pelo fato de compreender:

um substrato de filtro que tem uma estrutura de  
5 fluxo de parede, em que o substrato de filtro inclui células de entrada, cada uma delas obturada em um lado a jusante do gás de exaustão da célula da entrada, células de saída, cada uma delas arranjada adjacente às células de entrada e obturada em um lado a montante do gás de exaustão da célula  
10 de saída, e paredes divisórias de células porosas que dividem as células de entrada e as células de saída umas das outras, e têm uma pluralidade de poros; e

um leito de catalisador formado nas paredes divisórias de células,

15 em que o leito de catalisador contém um óxido poroso, um metal nobre suportado no óxido poroso, e um metal alcalino suportado no óxido poroso em uma quantidade de 0,6 mole ou mais por litro do substrato de filtro,

em que o leito de catalisador oxida o material  
20 particulado, que contém principalmente carbono e é capturado pelo substrato de filtro, a partir de uma faixa de baixa temperatura de 300°C ou menos.

2. CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE EXAUSTÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de  
25 que a quantidade suportada de metal alcalino é de 2 moles ou menos por litro do substrato de filtro.

3. CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE EXAUSTÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal alcalino é o potássio.

30 4. CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE EXAUSTÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente uma camada de proteção formada entre o substrato de filtro e o leito de catalisador, e feita

de um óxido reagível com o metal alcalino.

5. CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE EXAUSTÃO,  
de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de  
que a camada de proteção tem uma espessura de 0,001  $\mu\text{m}$  a 5  
5  $\mu\text{m}$ .

FIG. 1

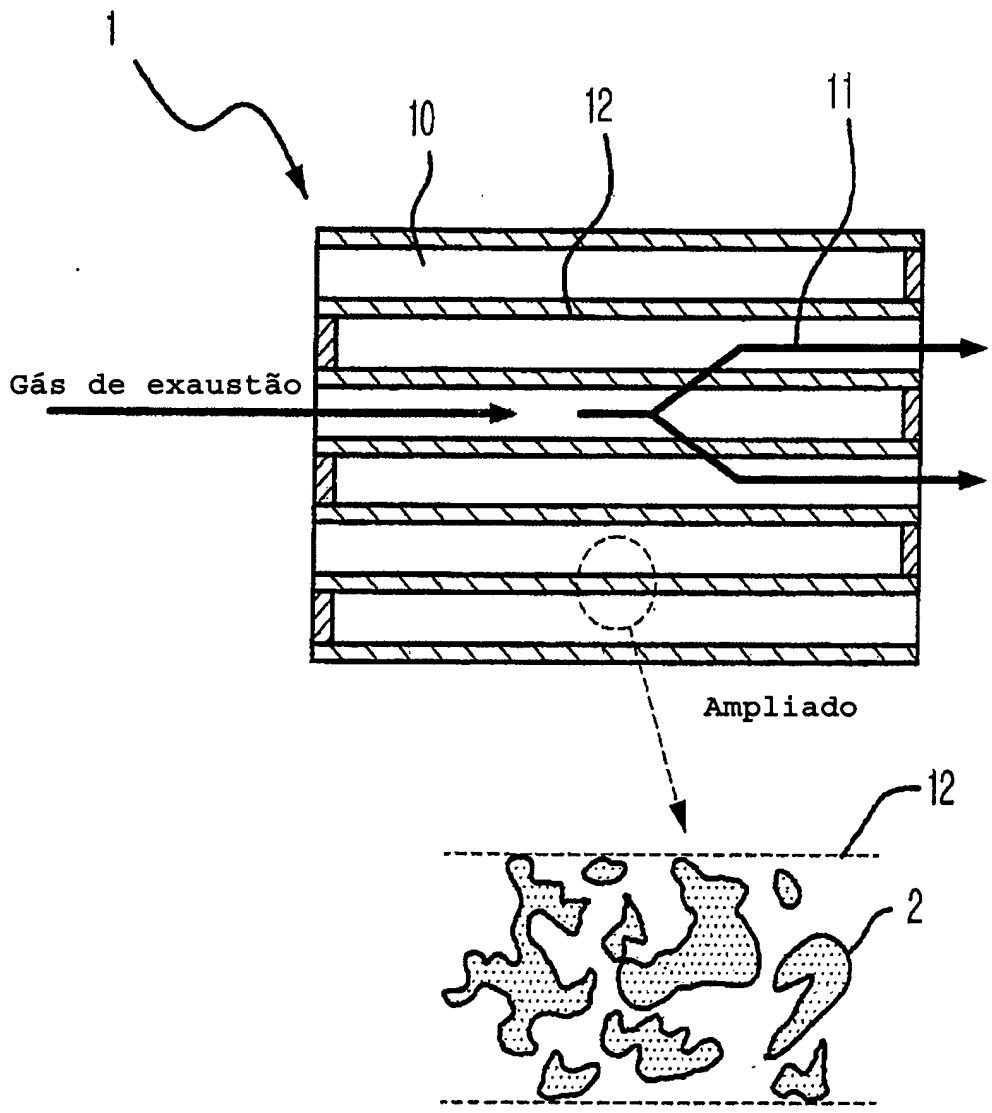


FIG. 2

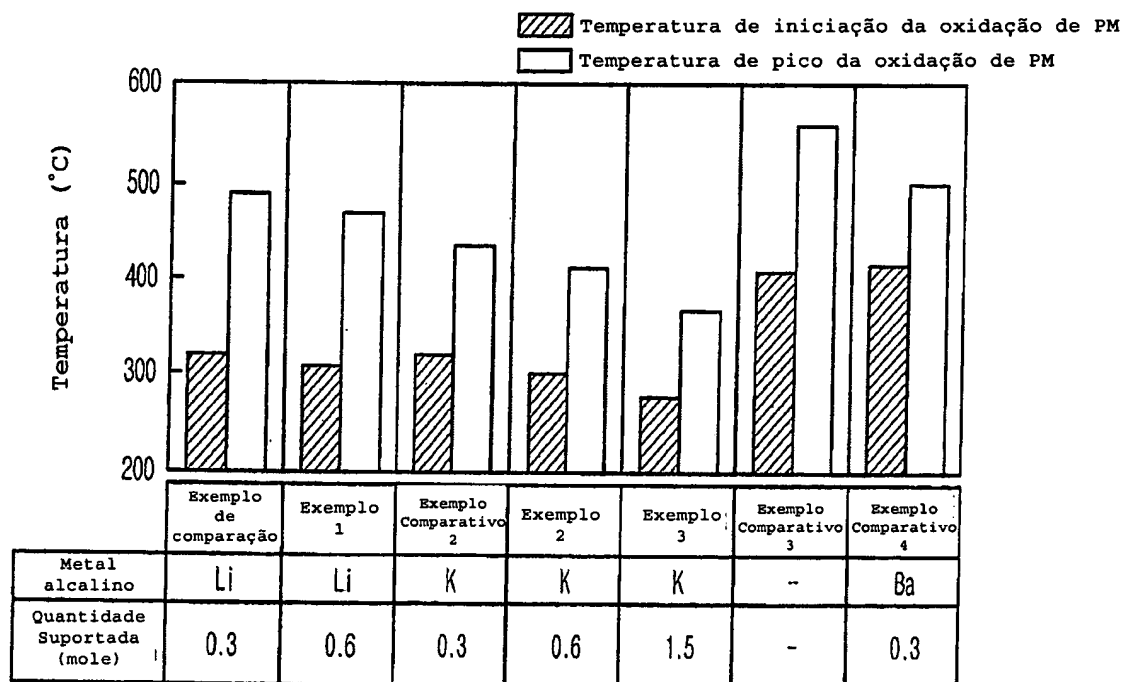


FIG. 3

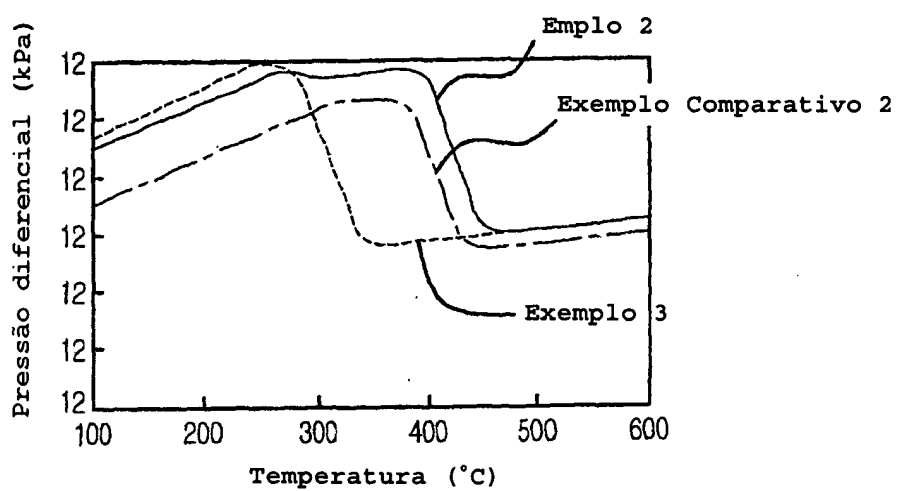


FIG. 4

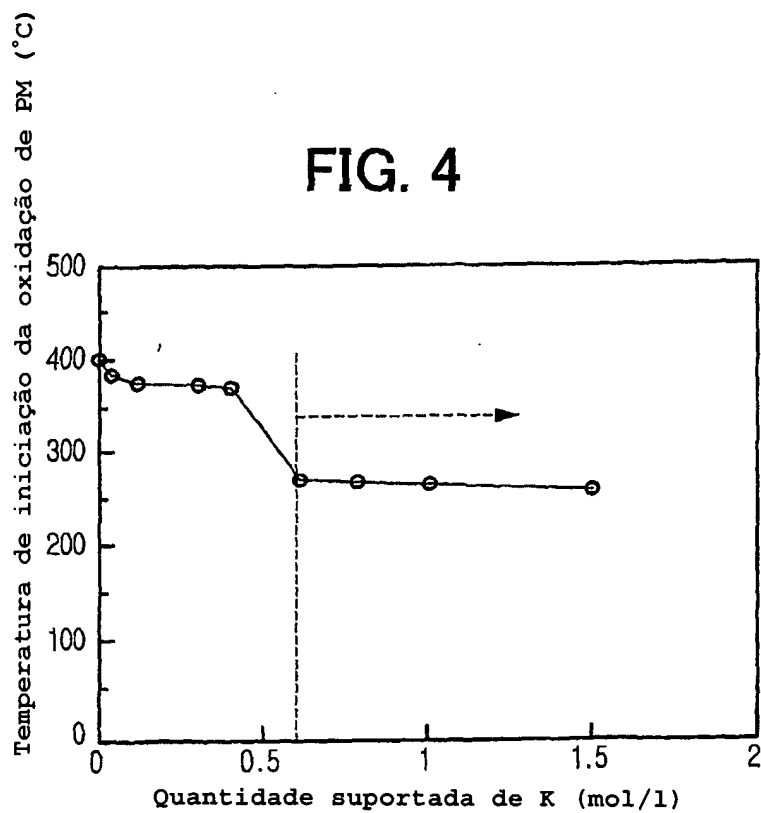
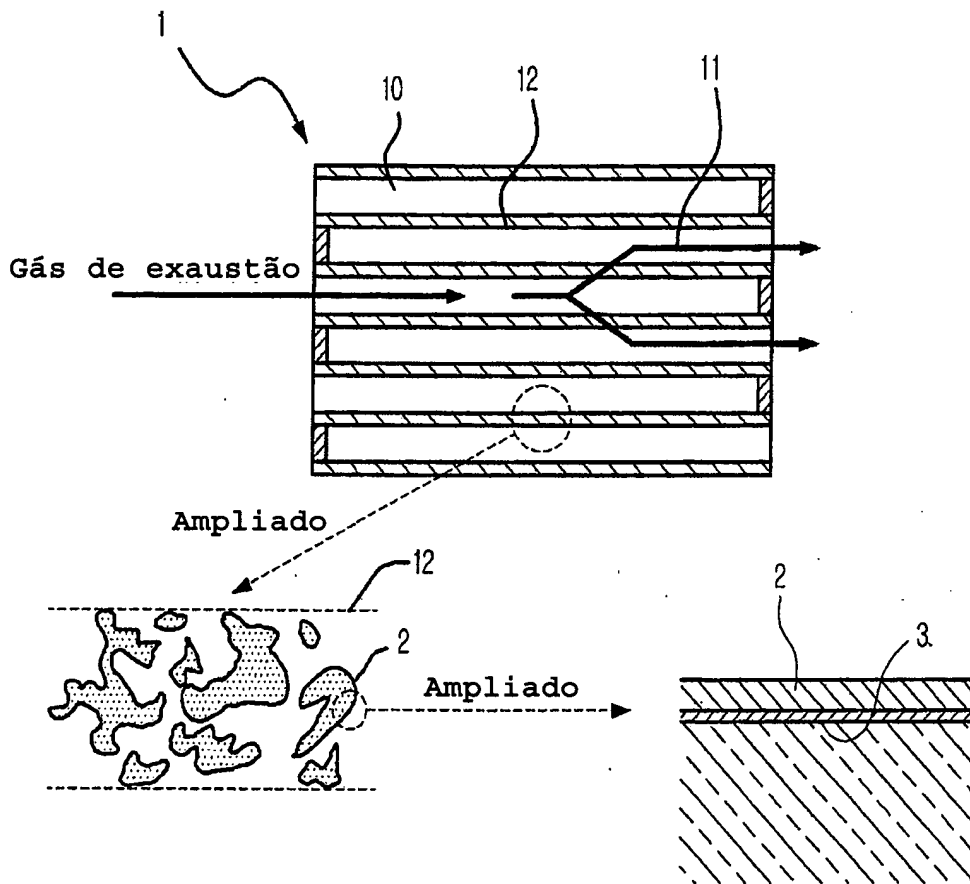


FIG. 5



RESUMO

## CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE EXAUSTÃO

Trata-se de um catalisador de purificação de gás de exaustão. O catalisador inclui um substrato de filtro que tem  
5 uma estrutura de fluxo de parede e um leito de catalisador formado nas paredes divisórias de células do substrato de filtro. O leito de catalisador contém um óxido poroso, um metal nobre suportado no óxido poroso, e um metal alcalino suportado no óxido poroso em uma quantidade de 0.6 mole ou  
10 mais por litro do substrato de filtro. Uma vez que uma grande quantidade de metal alcalino é suportada, o metal alcalino provavelmente entra em contato com o material particulado (PM) que contém principalmente carbono. Conseqüentemente, a temperatura da oxidação do PM pode ser abaixada. Desse modo,  
15 é possível oxidar o PM até mesmo em uma temperatura baixa de 300°C ou menos.