



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

**(11) BR 112016007783-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 06/10/2014

**(45) Data de Concessão:** 26/10/2021

**(54) Título:** CONVERSOR CATALÍTICO

**(51) Int.Cl.:** B01D 53/94; B01J 35/00; B01J 21/06; B01J 23/63; F01N 3/10.

**(30) Prioridade Unionista:** 09/10/2013 JP 2013-211785.

**(73) Titular(es):** TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA.

**(72) Inventor(es):** YUKI AOKI.

**(86) Pedido PCT:** PCT IB2014002035 de 06/10/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/052569 de 16/04/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 07/04/2016

**(57) Resumo:** CONVERSOR CATALÍTICO. A presente invenção refere-se a um conversor catalítico que inclui um substrato (1) e uma camada de catalisador (3). A camada de catalisador inclui uma camada de catalisador inferior (4), uma primeira camada de catalisador superior (6) e uma segunda camada de catalisador superior (7). A segunda camada de catalisador superior é fornecida em um lado a jusante em relação à primeira camada de catalisador superior. A primeira camada de catalisador superior é produzida a partir de um suporte de óxido de composto de zircônia livre de céria e ródio. A segunda camada de catalisador superior é produzida a partir de um suporte de óxido de composto de zircônia que contém céria e ródio. A primeira camada de catalisador superior tem um comprimento que é X% do comprimento inteiro do substrato. A segunda camada de catalisador superior tem um comprimento que é 100-X % do comprimento inteiro do substrato. Uma razão entre uma densidade de ródio na primeira camada de catalisador superior e uma densidade de ródio na segunda camada de catalisador superior é de pelo menos 1, e no máximo 3.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para  
**"CONVERSOR CATALÍTICO".**

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um conversor catalítico que é alojado dentro de um cano que constitui um sistema de emissão de gás de escape e é preso ao cano.

2. DESCRIÇÃO DA TÉCNICA RELACIONADA

[002] Uma variedade de esforços que visam reduzir impactos e sobrecargas ambientais tem sido realizada em uma escala global em muitos campos industriais. Na indústria automotiva, desenvolvimentos ocorrem constantemente para expandir o uso, e melhorar adicionalmente o desempenho, não apenas de veículos de mecanismo motor à gasolina de desempenho alto de combustível, mas também "ecocarros", tais como veículos híbridos e carros elétricos. Além disso, para o desenvolvimento de tais ecocarros, uma pesquisa ativa também tem sido feita sobre catalisadores de purificação de gás de escape que purificam os gases de escape emitidos por mecanismos motores. Tais catalisadores de purificação de gás de escape incluem catalisadores de oxidação, catalisadores de três vias e catalisadores de armazenamento/redução de óxido de nitrogênio (NOx). Em tais catalisadores de purificação de gás de escape, a atividade catalítica é exibida por catalisadores de metal nobre tais como platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh). Os catalisadores de metal nobre são tipicamente usados em um estado onde os catalisadores de metal nobre são suportados em um suporte produzido por um óxido poroso, tal como alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

[003] Os conversores catalíticos para purificar gases de escape são geralmente instalados em um sistema de exaustão que conecta um

mecanismo motor de veículo e um silenciador. O mecanismo motor pode emitir substâncias nocivas para o meio ambiente, tais como monóxido de carbono (CO) e NOx, hidrocarbonetos não queimados (HCs) e compostos orgânicos voláteis (VOCs). O conversor catalítico é construído de modo a converter tais substâncias nocivas em substâncias aceitáveis. Em um conversor catalítico, uma camada de catalisador, na qual um catalisador de metal nobre que inclui metais como Rh, Pd e Pt é suportado em um suporte, é disposta em uma superfície de parede celular de um substrato. Quando os gases de escape são passados através do conversor catalítico, CO é convertido em CO<sub>2</sub>, NOx é convertido em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e VOCs são queimados, formando-se CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

[004] O suporte no qual um catalisador de metal nobre é suportado é exemplificado por soluções sólidas de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (comumente denominadas como materiais de CZ ou óxidos de compósito de óxido de cério (céria)-zircônia). O mesmo também é chamado de um promotor e é um constituinte essencial para o catalisador de três vias mencionado acima que remove simultaneamente as substâncias nocivas CO, NOx e HCs em gases de escape. O CeO<sub>2</sub> é um constituinte essencial para o promotor. O CeO<sub>2</sub>, devido ao fato de que o número de oxidação altera entre Ce<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup> dependendo da pressão parcial de oxigênio dentro dos gases de escape aos quais CeO<sub>2</sub> é exposto, tem a função de absorver e liberar oxigênio para compensar um excesso ou uma ausência de carga e tem uma função de armazenamento de oxigênio (cujas funções são coletivamente denominadas aqui como uma capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)). Além disso, para garantir uma janela de conversão para esse catalisador de três vias, o CeO<sub>2</sub> absorve e facilita flutuações atmosféricas nos gases de escape,

permitindo-se que uma razão de ar-combustível quase estequiométrica seja mantida.

[005] Em conversores catalíticos, é importante como diminuir a quantidade de catalisadores de metal nobre usados em tais catalisadores de três vias em termos de redução do "risco material" de, por exemplo, metais raros e garantir competitividade de custo. No entanto, diminuindo-se consideravelmente a quantidade de catalisadores de metal nobre em catalisadores de três vias também diminui consideravelmente a atividade catalítica, resultando em declínios acentuados, por exemplo, na OSC, na atividade de baixa temperatura, e também no desempenho de conversão de NOx em um ambiente de alta temperatura. Isso ocorre porque uma grande diminuição na quantidade de catalisadores de metal nobre diminui consideravelmente o número de sítios ativos e o número consideravelmente diminuído de sítios de reação de catalisador leva a um declínio acentuado no desempenho de conversão.

[006] Dos catalisadores de metal nobre Pt, Pd e Rh particularmente usados em catalisadores de três vias, Rh tem o melhor desempenho de conversão de NOx. Por outro lado, Rh tem o preço de mercado mais alto por peso de unidade. Convencionalmente, uma alta OSC pode ser alcançada suportando-se Rh em um suporte que contém óxido de cério (céria). No entanto, há também um impasse em que o aumento da quantidade de óxido de cério no suporte tem o efeito indesejado de diminuição do desempenho de conversão de NOx distinto para Rh. Portanto, quando Rh for usado como um catalisador de metal nobre em um catalisador de três vias, as orientações de projeto são necessárias para criar catalisadores de três vias que aperfeiçoam tanto a OSC quanto o desempenho de conversão de NOx.

[007] No que se refere à produção de catalisadores de três vias ideais, à luz das diferenças no desempenho entre diversos catalisadores de metal nobre e transportadores que dependem dos constituintes nos mesmos, uma pesquisa intensiva tem sido feita sobre catalisadores revestidos por zona em que diferentes constituintes são dispostos nos lados a montante e a jusante do substrato de modo a serem capazes de obter de modo eficaz as características de cada constituinte.

[008] Tal catalisador revestido por zona é descrito na Publicação de Pedido de Patente nº JP 2012-040547 (JP 2012-040547 A), o qual revela um catalisador de purificação de gás de escape que inclui um substrato que forma canais de fluxo de gás para o fluxo de gases de escape e uma camada de catalisador formada no substrato. Mais especificamente, a camada de catalisador empregada aqui é produzida por uma camada de catalisador inferior, uma camada de catalisador superior de primeiro estágio e uma camada de catalisador superior de segundo estágio. A camada de catalisador inferior é formada sobre uma superfície do substrato. A camada de catalisador superior de primeiro estágio cobre uma superfície da camada de catalisador inferior sobre um lado a montante em uma direção de fluxo de gás. A camada de catalisador superior de segundo estágio cobre uma superfície da camada de catalisador inferior sobre um lado a jusante na direção de fluxo de gás a partir da camada de catalisador superior de primeiro estágio. A camada de catalisador inferior suporta pelo menos um dentre Pd e Pt, a camada de catalisador superior de segundo estágio suporta Rh e a camada de catalisador superior de primeiro estágio suporta Pd. O suporte que suporta o Pd da camada de catalisador superior de primeiro estágio é um óxido de composto de  $ZrO_2$  que contém  $Y_2O_3$ . É descrito que, com esta disposição, as propriedades de purificação dos metais nobres catalíticos podem ser completamente exibidas,

permitindo-se que o desempenho de conversão de baixa temperatura do catalisador seja aumentado. Além disso, é descrito que através do uso de um material compósito de  $\text{ZrO}_2$  dopado com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que tem baixo calor específico e excelente resistência ao calor como o material de suporte na camada de catalisador superior de primeiro estágio, as propriedades de elevação de temperatura de catalisador são melhoradas ao mesmo tempo em que também garantem a resistência ao calor, permitindo, dessa maneira, que um desempenho de aquecimento de catalisador durável seja obtido.

[009] A Publicação de Pedido de Patente Japonês Nº 2012-152702 (JP 2012-152702 A) revela um catalisador de purificação de gás de escape que tem um substrato, uma camada de catalisador inferior que é formada sobre o substrato e inclui pelo menos um dentre Pd e Pt e uma camada de catalisador superior que é formada sobre a camada de catalisador inferior e inclui Rh. Uma região que não inclui a camada de catalisador superior é fornecida sobre um lado a montante de gás de escape do catalisador de purificação de gás de escape. A camada de catalisador inferior é produzida a partir de uma camada de catalisador inferior de primeiro estágio sobre um lado a montante de gás de escape e uma camada de catalisador inferior de segundo estágio sobre um lado a jusante de gás de escape. A camada de catalisador inferior de primeiro estágio inclui um material de armazenamento de oxigênio. Descreve-se que essa disposição torna possível suprimir acentuadamente o crescimento de grãos pelos vários metais de catalisador suportados nas respectivas camadas de catalisador, particularmente a camada de catalisador inferior de segundo estágio sobre o lado a jusante de gás de escape e a camada de catalisador superior. Além disso, descreve-se que, através do fornecimento, sobre o lado a montante de gás de escape, de uma região que não inclui a camada de catalisador superior,

a difusibilidade de HCs para o interior da camada de catalisador inferior de primeiro estágio pode ser aumentada, promovendo-se, assim, a conversão de HCs na camada de catalisador inferior de primeiro estágio e tornando possível alcançar um desempenho de aquecimento de catalisador satisfatório.

[0010] Além disso, a Publicação de Pedido de Patente Japonês Nº 2012-020276 (JP 2012-020276 A) revela um catalisador de purificação de gás de escape em que as camadas de catalisador que constituem o catalisador incluem uma camada de catalisador inferior, uma camada de catalisador superior de primeiro estágio e uma camada de catalisador superior de segundo estágio. A camada de catalisador inferior é formada sobre a superfície de um substrato. A camada de catalisador superior de primeiro estágio cobre a superfície da camada de catalisador inferior sobre um lado a montante em uma direção de fluxo de gás. A camada de catalisador superior de segundo estágio cobre a superfície da camada de catalisador inferior sobre um lado a jusante na direção de fluxo de gás a partir da camada de catalisador superior de primeiro estágio. Aqui, a camada de catalisador inferior suporta pelo menos um dentre Pd e Pt, a camada de catalisador superior de primeiro estágio suporta Pd e a camada de catalisador superior de segundo estágio suporta Rh. A camada de catalisador superior de primeiro estágio tem uma densidade de Pd suportado de 4,5 a 12% em peso. Descreve-se que essa disposição permite que as propriedades de purificação do catalisador de metal nobre sejam completamente exibidas, aumentando-se o desempenho de conversão de baixa temperatura do catalisador.

[0011] Conforme descrito acima, há uma variedade de técnicas em relação a catalisadores revestidos por zona.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0012] Consequentemente, a invenção fornece um conversor catalítico que tem uma excelente OSC, um excelente desempenho de conversão de NOx mediante alta carga de mecanismo motor e um excelente desempenho de aquecimento de catalisador.

[0013] O conversor catalítico de acordo com um aspecto da invenção inclui um substrato e uma camada de catalisador. O substrato inclui uma estrutura celular configurada para permitir que o gás de escape flua através da estrutura celular. A camada de catalisador é formada sobre uma superfície de uma parede celular do substrato. A camada de catalisador inclui uma camada de catalisador inferior, uma primeira camada de catalisador superior e uma segunda camada de catalisador superior. A camada de catalisador inferior é fornecida em uma superfície do substrato sobre um comprimento inteiro do substrato. A primeira camada de catalisador superior é fornecida em uma superfície da camada de catalisador inferior em um lado a montante do substrato em uma direção de fluxo de gás de escape. A segunda camada de catalisador superior é fornecida em uma superfície da camada de catalisador inferior em um lado a jusante do substrato na direção de fluxo de gás de escape. A camada de catalisador inferior é produzida a partir de um suporte e Pd suportado sobre o suporte. A primeira camada de catalisador superior é produzida a partir de um suporte de óxido de composto de zircônia livre de céria e Rh suportado sobre o suporte de óxido de composto de zircônia livre de céria. A segunda camada de catalisador superior é produzida a partir de um suporte de óxido de composto de zircônia que contém céria e Rh suportado no suporte de óxido de composto de zircônia que contém céria. A primeira camada de catalisador superior inicia a partir de uma extremidade de lado a montante do substrato e tem um comprimento



que é X% do comprimento inteiro do substrato na direção de fluxo de gás de escape, sendo que X é de 30 a 70. A segunda camada de catalisador superior inicia a partir de uma extremidade de lado a jusante do substrato e tem um comprimento que é  $100-X$  % do comprimento inteiro do substrato na direção de fluxo de gás de escape. Uma razão entre uma densidade de Rh suportado na primeira camada de catalisador superior para uma densidade de Rh suportado na segunda camada de catalisador superior é de pelo menos de 1 e no máximo 3.

[0014] No conversor catalítico de acordo com esse aspecto da invenção, um catalisador revestido por zona é empregado como a camada de catalisador formada sobre a parede celular do substrato que tem a estrutura celular. A camada do catalisador inferior é fornecida sobre a superfície do substrato ao longo do comprimento inteiro do substrato. A camada do catalisador superior é empilhada sobre a superfície da camada de catalisador inferior. Dessa forma, o conversor catalítico de acordo com esse aspecto da invenção tem camadas de catalisador que constituem uma estrutura em duas camadas. A primeira camada de catalisador superior é fornecida sobre o lado a montante (lado Fr) do substrato na direção de fluxo de gás de escape e a segunda camada de catalisador superior é fornecida sobre o lado a jusante (lado Rr) do substrato. Isto é, a camada de catalisador revestida por zona é empregada como a camada de catalisador superior em camadas de catalisador que constituem a estrutura em duas camadas. A primeira camada de catalisador superior tem o suporte produzido a partir do óxido de composto de zircônia livre de céria e a segunda camada de catalisador superior tem o suporte produzido a partir do óxido de composto de zircônia que contém céria. Tanto a primeira camada de catalisador superior quanto a segunda camada de catalisador superior suportam Rh. A primeira camada de catalisador superior é formada

sobre a faixa que é X% do comprimento inteiro do substrato, onde X é de 30 a 70. Além disso, a razão de SD1/SD2 da densidade do Rh suportado (SD1) na primeira camada de catalisador superior para a densidade de Rh suportado (SD2) na segunda camada de catalisador superior é de pelo menos 1 e no máximo 3. Essa disposição fornece um conversor catalítico que tem uma excelente OSC, um desempenho de conversão de NOx excelente mediante alta carga de mecanismo motor e, além disso, um excelente desempenho de aquecimento de catalisador.

[0015] No conversor catalítico de acordo com esse aspecto da invenção, a primeira camada de catalisador superior e a segunda camada de catalisador superior incluem respectivamente Rh como o catalisador de metal nobre. Além disso, a primeira camada de catalisador superior que inclui o suporte livre de céria é formada sobre a faixa que é X% do comprimento inteiro do substrato, sendo que X é de 30 a 70 e a segunda camada de catalisador superior que inclui o suporte que contém céria conta para o comprimento restante do substrato. Dessa forma, o conversor catalítico exibe de modo suficiente tanto OSC quanto desempenho de conversão de NOx embora a OSC e o desempenho de conversão de NOx sejam contrários um ao outro.

[0016] Ademais, como a razão de SD1/SD2 da densidade de Rh suportado (SD1) na primeira camada de catalisador superior para a densidade de Rh suportado (SD2) na segunda camada de catalisador superior é ajustada para pelo menos 1 e no máximo 3, o conversor catalítico exibe de modo suficiente o desempenho de conversão de NOx durante alta carga de mecanismo motor e o desempenho de aquecimento de catalisador.

[0017] Aqui, o substrato que tem uma estrutura celular pode ser formado de um material cerâmico, tal como cordierita (produzida a partir

de um óxido de composto de óxido de magnésio, óxido de alumínio e dióxido de silício) ou carboneto de silício. Alternativamente, o substrato que tem uma estrutura celular pode ser formado de um material que não seja um material cerâmico, tal como um material metálico. O substrato pode ter uma, assim chamada, estrutura alveolar que tem inúmeras treliças, por exemplo, células tetragonais, hexagonais ou octogonais.

[0018] A camada de catalisador inferior que é formada sobre as superfícies de parede celular no substrato pode incluir, como o suporte, um óxido produzido a partir de um dentre céria ( $\text{CeO}_2$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou óxido de composto de dois ou mais dos mesmos. Por exemplo, o óxido de composto pode ser os compostos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  denominados como "materiais de CZ" ou óxidos de composto terciário de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ("materiais de ACZ") nos quais  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é introduzido como uma barreira de difusão.

[0019] Um composto de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (material de CZ), um óxido de composto terciário de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (material de ACZ) ou similares podem ser usados como o suporte empregado na segunda camada de catalisador superior sobre o lado a jusante do substrato, sendo que o material de CZ e o material de ACZ são óxidos de composto de zircônia que incluem pelo menos céria ( $\text{CeO}_2$ ). Os materiais de ACZ contêm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como uma barreira de difusão. Um óxido de composto binário de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (material de AZ) ou similares podem ser usados como o suporte empregado na primeira camada de catalisador superior sobre o lado a montante do substrato. Aqui, "material de AZ" se refere a um óxido de composto de zircônia que não contém céria ( $\text{CeO}_2$ ).

[0020] O conversor catalítico de acordo com esse aspecto da invenção pode ter, de preferência, um suporte alveolar de cordierita com uma excelente resistência ao choque térmico. Alternativamente, o conversor catalítico desse aspecto da invenção pode ser um conversor

catalítico eletricamente aquecido (disponível como um conversor eletricamente aquecido (EHC)). O conversor catalítico eletricamente conhecido é construído de modo a aquecer o catalisador alveolar, por exemplo, fixando-se um par de eletrodos a um catalisador alveolar e passando-se eletricidade através dos eletrodos. A atividade do catalisador alveolar é aumentada dessa forma, assim, tornando inofensivo o gás de escape que passa através do conversor catalítico. Empregando-se um conversor catalítico eletricamente aquecido no sistema de exaustão que conecta o mecanismo motor de veículo e o silenciador, além de purificar os gases de escape a temperaturas comuns, os gases de escape podem ser purificados mesmo a temperaturas frias, uma vez que o catalisador é ativado por aquecimento elétrico.

[0021] Conforme pode ser apreciado a partir da explicação acima, o conversor catalítico fornecido de acordo com esse aspecto da invenção tem uma excelente OSC, um excelente desempenho de conversão de NOx durante alta carga de mecanismo motor e, além disso, tem um excelente desempenho de aquecimento de catalisador.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0022] As características, vantagens, e a significância técnica e industrial das modalidades exemplificativas da invenção serão descritas abaixo em referência aos desenhos anexos, nos quais numerais semelhantes denotam elementos semelhantes e nos quais:

a Figura 1A é uma vista esquemática de um conversor catalítico de acordo com uma modalidade da invenção;

a Figura 1B é uma vista ampliada de algumas das células no conversor catalítico de acordo com a modalidade da invenção;

as Figuras 2A e B são vistas em corte longitudinais que mostram camadas de catalisador na modalidade da invenção;

a Figura 3 é um gráfico que mostra resultados experimentais que determinam uma relação entre uma razão de SD1/SD2 e eficiência de conversão de NOx mediante uma alta carga, a razão de SD1/SD2 que corresponde a uma razão entre a densidade de Rh suportado SD1 na primeira camada de catalisador superior para a densidade de Rh suportado SD2 na segunda camada de catalisador superior; e

a Figura 4 é um gráfico que mostra resultados experimentais que determinam uma relação entre a razão de SD1/SD2 e tempo de conversão de 50% de HC.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES

[0023] As modalidades do conversor catalítico da invenção são descritas a seguir em conjunto com os diagramas.

### SISTEMA DE EXAUSTÃO

[0024] Primeiramente, é descrito um sistema para emitir gases de escape que tem localizado no mesmo um conversor catalítico de acordo com uma modalidade da invenção. No sistema de exaustão onde o conversor catalítico é empregado de acordo com uma modalidade da invenção, um mecanismo motor, um conversor catalítico, um conversor catalítico de três vias, um subsilenciador e um silenciador principal são dispostos e conectados uns aos outros pelos canos do sistema. Os gases de escape produzidos pelo mecanismo motor fluem através de cada parte e são emitidos por meio dos canos do sistema. Uma modalidade do conversor catalítico é descrita a seguir.

### MODALIDADE DE CONVERSOR CATALÍTICO

[0025] A Figura 1A é uma vista esquemática de um conversor catalítico de acordo com uma modalidade da invenção e a Figura 1B é uma vista ampliada de algumas das células no conversor catalítico. As Figuras 2A e 2B são vistas em corte longitudinais que mostram as modalidades da camada de catalisador no conversor catalítico.

[0026] O conversor catalítico 10 mostrado nas Figuras 1A e 1B é formado de um substrato tubular 1 que tem inúmeras células e uma camada de catalisador 3 formada nas superfícies de paredes celulares 2 que constituem as células. A estrutura celular pode ser considerada como sendo constituída pelas inúmeras células.

[0027] Aqui, o material que constitui o substrato 1 é exemplificado por materiais cerâmicos tal como cordierita (produzida a partir de um óxido de composto de óxido de magnésio, óxido de alumínio e óxido de silício) e carboneto de silício e materiais que não sejam materiais cerâmicos, tais como materiais metálicos.

[0028] O substrato 1 tem uma estrutura alveolar constituída por inúmeras treliças, por exemplo, células tetragonais, hexagonais ou octogonais. Os gases de escape que fluíram para as células, na direção de fluxo de gás de escape, sobre a extremidade do lado a montante (lado Fr) do substrato 1 passam através do interior do substrato 1 e são purificados no curso de cada passagem. Os gases de escape purificados fluem para fora (direção X) a partir do substrato 1, na direção de fluxo de gás de escape, sobre a extremidade de lado a jusante (lado Rr) do mesmo.

[0029] Em seguida, uma modalidade da camada de catalisador é descrita embora com referência às Figuras 2A e 2B.

[0030] A camada de catalisador 3 mostrada na Figura 2A é constituída por uma camada de catalisador inferior 4 formada sobre a superfície do substrato 1 e uma camada de catalisador superior 5 formada sobre a superfície da camada de catalisador inferior 4. A camada de catalisador superior 5 é adicionalmente constituída por uma primeira camada de catalisador superior 6 sobre o lado a montante do substrato 1 na direção de fluxo de gás de escape e uma segunda camada de catalisador superior 7 sobre o lado a jusante do substrato 1

na direção de fluxo de gás de escape. A camada de catalisador superior 5 é uma camada de catalisador revestida por zona.

[0031] A camada de catalisador inferior 4 tem um comprimento que estende o comprimento inteiro do substrato 1 e é formada suportando-se o catalisador de metal nobre Pd sobre um suporte de óxido.

[0032] Nessa modalidade, os óxidos compostos por qualquer um dentre céria ( $\text{CeO}_2$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxidos de compósito de dois ou mais dos mesmos e assim por diante podem ser usados como o suporte de óxido que forma a camada de catalisador inferior 4. Os óxidos de compósito são, por exemplo, compostos de  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (disponíveis como "materiais de CZ") e óxidos de compósito terciários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (disponíveis como "materiais de ACZ"). Incidentalmente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é introduzido em óxidos de compósito terciários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  como uma barreira de difusão.

[0033] A primeira camada de catalisador superior 6 na camada de catalisador superior 5 da modalidade mostrada na Figura 2A tem um comprimento que é 30% do comprimento inteiro do substrato 1, e é formada suportando-se o catalisador de metal nobre Rh sobre um suporte de óxido. A segunda camada de catalisador superior 7 tem um comprimento que é 70% do comprimento inteiro do substrato 1, e é formada suportando-se o catalisador de metal nobre Rh sobre o suporte de óxido.

[0034] Nessa modalidade, os compostos de  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (disponíveis como "materiais de CZ") que são óxidos complexos de zircônia que incluem pelo menos céria ( $\text{CeO}_2$ ), óxidos de compósito terciários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (disponíveis como "materiais de ACZ") e assim por diante podem ser usados como o suporte de óxido que forma a segunda camada de catalisador superior 7. Incidentalmente, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é introduzido

nos óxidos de compósito terciários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  como uma barreira de difusão.

[0035] Por outro lado, os óxidos complexos binários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (materiais de AZ), por exemplo, podem ser usados como o suporte de óxido que forma a primeira camada de catalisador superior 6. Conforme descrito acima, os óxidos complexos binários de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  são óxidos de compósito de zircônia que não contêm céria.

[0036] Há um impasse entre o fato de que uma alta OSC é alcançada suportando-se Rh sobre um suporte que contém céria e o fato de que aumentando-se a quantidade de céria no suporte diminui-se o desempenho de conversão de  $\text{NO}_x$  que é característico de Rh. Esse dilema pode ser tratado empregando-se, conforme mostrado na modalidade ilustrada, uma configuração revestida por zona que tem uma camada de catalisador que contém céria e uma camada de catalisador livre de céria e formando assim camadas de catalisador nas quais tanto a OSC quanto o desempenho de conversão de  $\text{NO}_x$  são bons.

[0037] Além disso, a razão de  $\text{SD1/SD2}$  da densidade do Rh suportado SD1 na primeira camada de catalisador superior 6 para a densidade de Rh suportado SD2 na segunda camada de catalisador superior 7 é ajustada para pelo menos 1 e no máximo 3.

[0038] Além disso, conforme é evidente a partir dos resultados experimentais descritos posteriormente, os inventores constataram empiricamente que um catalisador que tem tanto um bom desempenho de conversão de  $\text{NO}_x$  mediante alta carga de mecanismo motor quanto um bom desempenho de aquecimento de catalisador pode ser obtido ajustando-se a razão de  $\text{SD1/SD2}$  para pelo menos 1 e no máximo 3.

[0039] Nesse ínterim, na camada de catalisador superior 5A da camada de catalisador 3A mostrada na Figura 2B, a primeira camada



de catalisador superior 6A e a segunda camada de catalisador superior 7A têm comprimentos que são respectivamente 70% e 30% do comprimento inteiro do substrato 1, e esses comprimentos são o inverso dos comprimentos das camadas na modalidade mostrada na Figura 2A.

[0040] Conforme descrito posteriormente, os inventores constataram empiricamente que quando o comprimento da primeira camada de catalisador superior está na faixa de 30 a 70% (e, por outro lado, quando o comprimento da segunda camada de catalisador superior está na faixa de 70 a 30%) do comprimento inteiro do substrato 1, a camada de catalisador que tem tanto uma boa OSC quanto um bom desempenho de conversão de NOx pode ser obtida.

[0041] Os experimentos e os resultados daqueles experimentos são descritos abaixo. Um dos experimentos é um experimento para determinar a relação entre a razão de SD1/SD2 da densidade de Rh suportado SD1 na primeira camada de catalisador superior para a densidade de Rh suportado SD2 na segunda camada de catalisador superior e a eficiência de conversão de NOx mediante alto carregamento. O outro dos experimentos é um experimento para determinar a relação entre a razão de SD1/SD2 e o tempo de conversão de 50% de HC. Os inventores produziram pastas fluidas de catalisador e conversores catalíticos pelo método a seguir, fizeram testes de durabilidade e testes laboratoriais de mecanismo motor e realizaram avaliações de desempenho dos conversores catalíticos. A relação entre a razão de SD1/SD2 da densidade de Rh suportado SD1 na primeira camada de catalisador superior para a densidade de Rh suportado SD2 na segunda camada de catalisador superior e a eficiência de conversão de NOx mediante alto carregamento foi, então, determinada, e a relação entre a razão de SD1/SD2 e o tempo de conversão de 50% de HC também foi determinada. A faixa ideal em SD1/SD2 foi identificada a

partir desses resultados. Os 12 tipos de camadas de catalisador nos Exemplos 1 a 5 e nos Exemplos Comparativos 1 a 7 mostrados na Tabela 1 abaixo foram produzidos, os conversores catalíticos equipados com essas respectivas camadas de catalisador foram produzidos e os testes de durabilidade foram realizados.

[0042] Os métodos usados para preparar as pastas fluidas de catalisador foram da seguinte forma. Uma pasta fluida para formar a camada de catalisador inferior (camada de catalisador de Pd) foi preparada primeiramente através da impregnação de um suporte 65 g/l de óxido de composto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com uma solução de nitrato de Pd de modo a produzir um pó de suporte de 1,0% em peso. Em seguida, uma pasta fluida de catalisador de Pd foi preparada através da adição de um óxido de composto de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ( $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 = 30/60/5/5$  (% em peso)) em uma quantidade que corresponde a 85 g/l, acetato de Ba em uma quantidade que corresponde a 10 g/l, água, ligante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ácido acético e um agente espessante e similares ao pó de suporte em determinadas quantidades e misturando-se a mistura.

[0043] Em um procedimento separado, uma pasta fluida para formar a camada de catalisador superior (camada de catalisador de Rh) foi produzida através da composição de um óxido de composto de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3 = 30/20/44/2/2/2$  (% em peso)) ou um óxido de composto de  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3 = 50/46/2/2$  (% em peso)) para uma concentração de 65 g/l, então, suportando-se Rh nas quantidades mostradas na Tabela 1 abaixo sobre os respectivos suportes (a quantidade de Rh nos catalisadores foi tornada uniforme). Além disso,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado por La em uma quantidade equivalente a 25 g/l, acetato de Ba em uma quantidade equivalente a 10 g/l, água, ligante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ácido acético, um agente espessante e similares foram adicionados à mesma em determinadas quantidades e

misturados, proporcionando-se, assim, as pastas fluidas de catalisador de Rh. Quanto à camada catalítica no Exemplo Comparativo 3, um óxido de composto de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  e um óxido de composto de  $\text{ZrO}_2$  foram misturados juntos em uma razão de 1: 1 e a quantidade total foi tornada uniforme.

[0044] Um substrato monolítico (875 cc) foi constituído, e foi revestido por um processo de sucção com as pastas fluidas, conforme descrito acima (sendo que a camada de catalisador de Pd é aplicada sobre 100% do comprimento do substrato, e sendo que as respectivas camadas de catalisador de Rh são aplicadas, conforme indicado na Tabela 1 abaixo). Na Tabela 1 abaixo, AZLNY representa  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$  e AZLCNY representa  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

TABELA 1

	Comprimento da camada de catalisador superior (Fr/Rr) (%)	Primeiro suporte de camada de catalisador superior	Segundo suporte de camada de catalisador superior	Quantidade de CeO <sub>2</sub> na camada de catalisador superior (g)	Densidade de Rh suportado SD1 na primeira camada de catalisador superior (g/l)	Densidade de Rh suportado SD2 na segunda camada de catalisador superior (g/l)
Exemplo Comparativo 1	100/0	AZLCNY		11,4	0,20	
Exemplo Comparativo 2	100/0	AZLNY		0	0,20	
Exemplo Comparativo 3	100/0	AZLNY + AZLCNY		5,7	0,20	
Exemplo 1	50/50	AZLNY	AZLCNY	5,7	0,20	0,20
Exemplo Comparativo 4	50/50	AZLNY	AZLCNY	5,7	0	0,40
Exemplo Comparativo 5	50/50	AZLNY	AZLCNY	5,7	0,10	0,30
Exemplo Comparativo 6	50/50	AZLNY	AZLCNY	5,7	0,15	0,25
Exemplo 2	50/50	AZLNY	AZLCNY	5,7	0,25	0,15
Exemplo 3	50/50	AZLNY	AZLCNY	5,7	0,30	0,10
Exemplo Comparativo 7	50/50	AZLNY	AZLCNY	5,7	0,40	0
Exemplo 4	30/70	AZLNY	AZLCNY	5,7	0,20	0,20
Exemplo 5	70/30	AZLNY	AZLCNY	5,7	0,20	0,20

[0045] Os conversores catalíticos produzidos foram definidos diretamente abaixo de um mecanismo motor em funcionamento e um teste de durabilidade de 50 horas foi feito em uma temperatura de leito de 1.000°C sob um padrão complexo onde a razão de ar-c ombustível é ciclicamente alterada.

[0046] Os testes laboratoriais de mecanismo motor são descrito a seguir. O conversor catalítico submetido a um teste de durabilidade foi, então, definido em outro mecanismo motor em funcionamento, e o tempo a partir do arranque do mecanismo motor estequiométrico até que a concentração de HCs caia para 50% ou abaixo foi medido para determinar o desempenho de aquecimento de catalisador. Além disso, a eficiência de conversão de NOx ao executar o mecanismo motor sob condições de operação que corresponde a uma velocidade do veículo de 160 km/h foi medida para determinar o desempenho de conversão de NOx mediante uma alta carga de mecanismo motor. Os resultados do teste são mostrados na Tabela 2 abaixo e nas Figuras 3 e 4.

**TABELA 2**

	Eficiência de conversão de NOx mediante alta carga de mecanismo motor (%)	Tempo para conversão de 50% de HCs (segundos)
Exemplo comparativo 1	90,5	16,3
Exemplo Comparativo 2	92,8	15,5
Exemplo Comparativo 3	94,3	15,8
Exemplo 1	95,5	15,4
Exemplo Comparativo 4	83,0	18,8
Exemplo Comparativo 5	85,6	17,5
Exemplo Comparativo 6	90,8	16,2
Exemplo 2	98,2	15,2

Exemplo 3	98,5	14,4
	Eficiência de conversão de NOx mediante alta carga de mecanismo motor (%)	Tempo para conversão de 50% de HCs (segundos)
Exemplo Comparativo 7	88,5	13,2
Exemplo 4	93,8	15,5
Exemplo 5	95,2	15,4

[0047] Conforme mostrado na Tabela 1, nos Exemplos 1 a 5, o suporte usado sobre o lado a montante e o suporte usado sobre o lado a jusante foram de tipos diferentes. Além disso, nos Exemplos 2 e 3, a densidade de Rh suportado foi tornada mais alta na camada de catalisador superior sobre o lado a montante do que na camada de catalisador superior sobre o lado a jusante. É evidente a partir da Tabela 2 e Figura 3 que, em comparação com os Exemplos Comparativos 1 a 7, os conversores catalíticos nos Exemplos 1 a 5 resultaram em eficiências de conversão de NOx mais altas mediante alta carga de mecanismo motor. Além disso, é evidente que na ausência de Rh na camada de catalisador superior sobre o lado a jusante (Exemplo Comparativo 7), o desempenho de conversão diminui bruscamente. Além disso, demonstrou-se a partir desse experimento que é desejável: formar a camada de catalisador superior de lado a montante que inicia a partir da extremidade de lado a montante do substrato e tem um comprimento que é 30 a 70% (X%) do comprimento inteiro do substrato; formar a camada de catalisador superior de lado a jusante que inicia a partir da extremidade de lado a jusante do substrato e tem um comprimento que é 100-X % do comprimento inteiro do substrato; e definir a razão de SD1/SD2 da densidade de Rh suportado SD1 sobre a camada de catalisador superior de lado a montante para a densidade de Rh suportado SD2 sobre a camada de catalisador superior de lado a

jusante na faixa de pelo menos 1 e no máximo 3. Ademais, constatou-se que com relação à eficiência de conversão de NOx, uma razão de SD1/SD2 de pelo menos 5/3 e no máximo 3 é mais preferencial.

[0048] A partir da Tabela 2 e da Figura 4, constatou-se que, em comparação com os Exemplos Comparativos 1 a 7, os conversores catalíticos nos Exemplos 1 a 5 resultaram em um desempenho de aquecimento de catalisador melhorado. Além disso, uma razão de SD1/SD2 de pelo menos 5/3 e no máximo 3 também é preferencial com relação ao desempenho de aquecimento de catalisador. A partir dos resultados em cada um dos exemplos acima, demonstrou-se que a razão de SD1/SD2 é, de preferência, de 1 ou mais. Isso é consistente com os resultados para o desempenho de conversão de NOx mediante alta carga de mecanismo motor.

[0049] A partir das duas definições acima de resultados experimentais, constatou-se que, definindo-se a razão de SD1/SD2 na faixa de pelo menos 1 e no máximo 3, um conversor catalítico que tem uma OSC excelente, um excelente desempenho de conversão de NOx mediante alta carga de mecanismo motor, e um excelente desempenho de aquecimento de catalisador pode ser fornecido.

[0050] A modalidade da invenção foi descrita acima em detalhes com referência feita aos desenhos. No entanto, a estrutura específica da invenção não se limita à modalidade, e as modificações de projeto que não se afastam da essência da invenção também estão incluídas no escopo da invenção.

## REIVINDICAÇÕES

1. Conversor catalítico (10) compreendendo:

um substrato (1) que inclui uma estrutura celular configurada para permitir que o gás de escape flua através da estrutura celular; e

uma camada de catalisador (3) formada em uma superfície de uma parede celular do substrato (2),

**caracterizado pelo fato de** que a camada de catalisador (3) inclui uma camada de catalisador inferior (4), uma primeira camada de catalisador superior (6) e uma segunda camada de catalisador superior (7),

a camada de catalisador inferior (4) é fornecida em uma superfície do substrato (2) sobre um comprimento inteiro do substrato (2),

a primeira camada de catalisador superior (6) é fornecida em uma superfície da camada de catalisador inferior (4) em um lado a montante do substrato (2) em uma direção de fluxo de gás de escape,

a segunda camada de catalisador superior (7) é fornecida em uma superfície da camada de catalisador inferior (4) em um lado a jusante do substrato (2) na direção de fluxo de gás de escape,

a camada de catalisador inferior (4) é produzida a partir de um suporte e paládio suportado sobre o suporte,

a primeira camada de catalisador superior (6) é produzida a partir de um suporte de óxido de composto de zircônia livre de céria e ródio suportado no suporte de óxido de composto de zircônia livre de céria e é uma camada de catalisador livre de céria,

a segunda camada de catalisador superior (7) é produzida a partir de um suporte de óxido de composto de zircônia que contém céria e ródio suportado no suporte de óxido de composto de zircônia que contém céria,



a primeira camada de catalisador superior (6) se inicia a partir de uma extremidade de lado a montante do substrato (2) e tem um comprimento que é X% do comprimento inteiro do substrato (2) na direção de fluxo de gás de escape, sendo que X é de 30% a 70%,

a segunda camada de catalisador superior (7) se inicia a partir de uma extremidade de lado a jusante do substrato (2) e tem um comprimento que é 100-X % do comprimento inteiro do substrato (2) na direção de fluxo de gás de escape, e

uma razão entre uma densidade de suporte de ródio suportado na primeira camada de catalisador superior (6) e uma densidade de suporte de ródio suportado na segunda camada de catalisador superior (7) é de pelo menos 1, e no máximo 3, em que a densidade de suporte é a quantidade de ródio por volume de unidade do suporte.

2. Conversor catalítico (10), de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que a razão entre a densidade de suporte de ródio suportado na primeira camada de catalisador superior (6) e a densidade de suporte de ródio suportado na segunda camada de catalisador superior (7) é de pelo menos 5/3, e no máximo 3.

3. Conversor catalítico (10), de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o óxido de composto de zircônia livre de céria é um óxido de composto  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ .

4. Conversor catalítico (10), de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o óxido de composto de zircônia que contém céria é óxido de composto de  $\text{CeO}_3 - \text{ZrO}_2$  ou óxido de composto de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ .

5. Conversor catalítico (10), de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo fato de** que o óxido de composto de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  inclui  $\text{LaO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

6. Conversor catalítico (10), de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo fato de** que o óxido de composto de  $\text{CeO}_3 - \text{ZrO}_2$  ou óxido de composto de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  inclui  $\text{LaO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

7. Conversor catalítico (10), de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que

a primeira camada de catalisador superior (6) consiste em um suporte de óxido de composto de zircônia livre de céria e ródio suportado no suporte de óxido de composto de zircônia livre de céria, e

a segunda camada de catalisador superior (7) consiste em um suporte de óxido de composto de zircônia que contém céria e ródio suportado no suporte de óxido de composto de zircônia que contém céria.

FIG. 1A

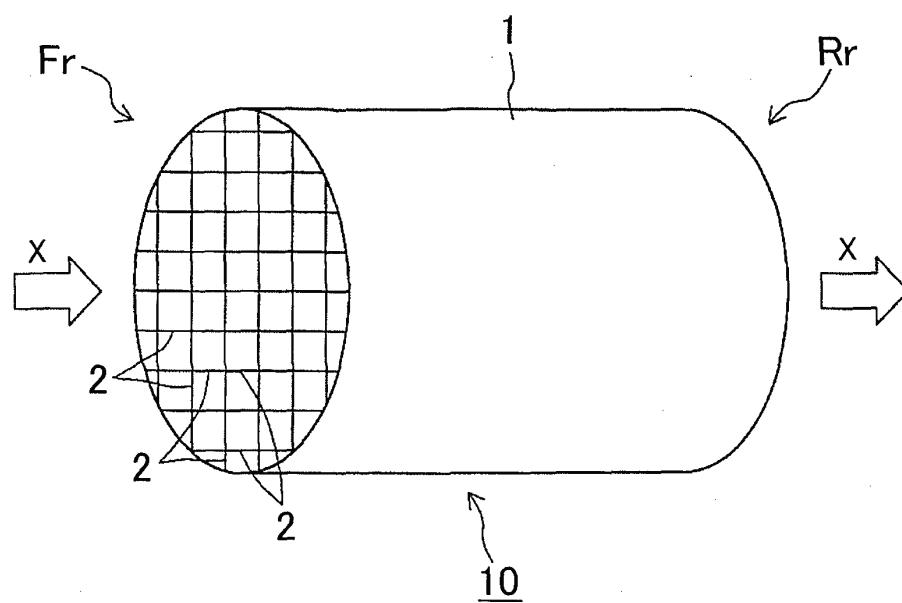


FIG. 1B

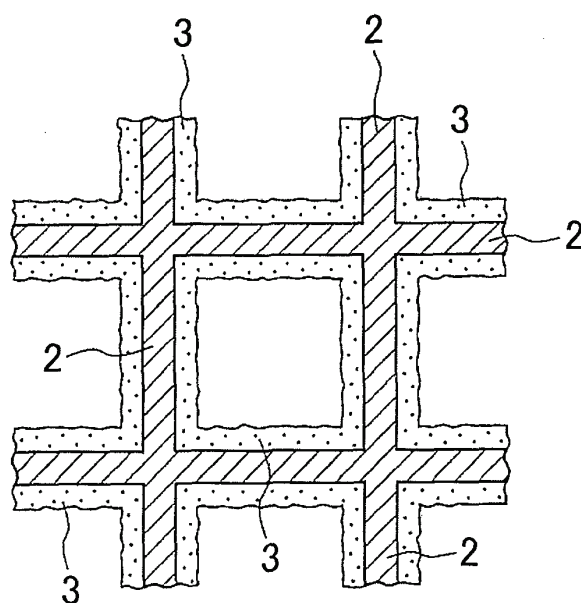


FIG. 2A

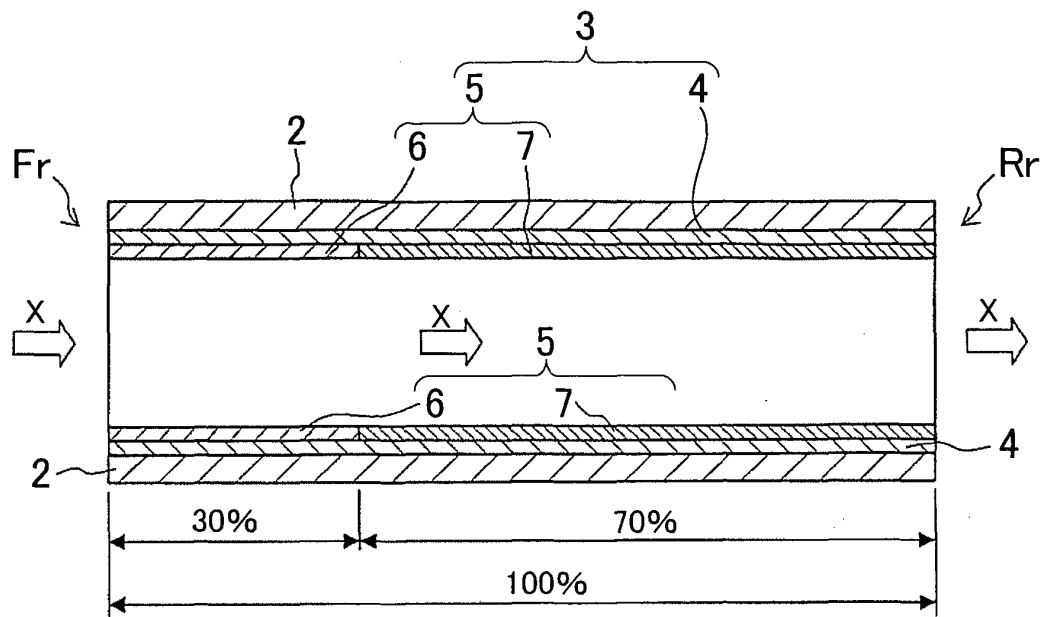


FIG. 2B

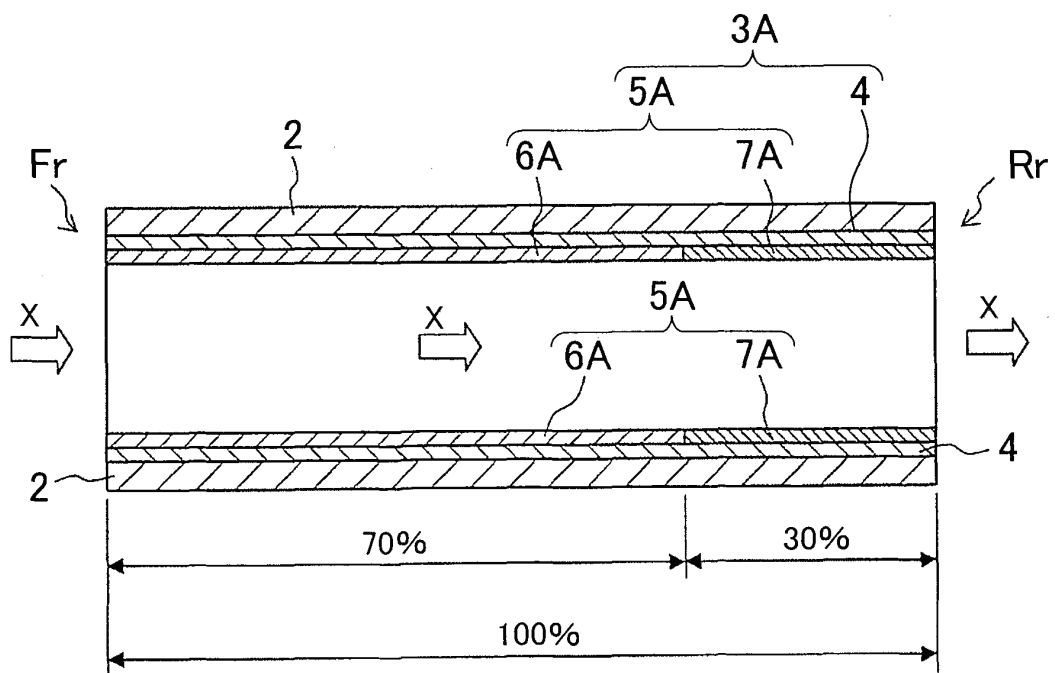


FIG. 3

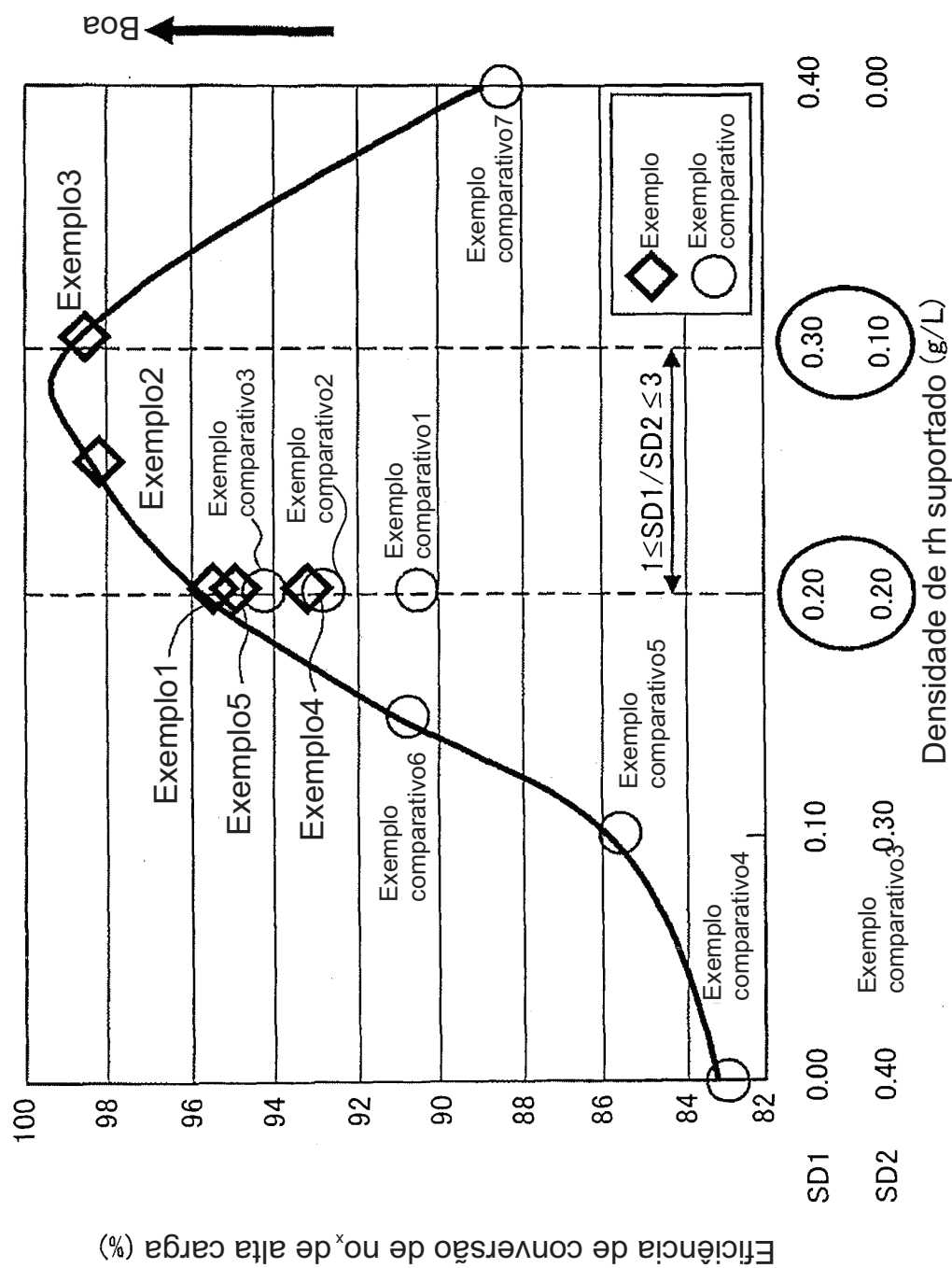


FIG. 4

