



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

**(11) BR 112014016151-8 B1**



**(22) Data do Depósito:** 26/12/2012

**(45) Data de Concessão:** 22/12/2020

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

**(51) Int.Cl.:** B01D 53/94; B01J 37/02; B01J 23/00; B01J 23/63; B01J 23/83; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 28/12/2011 JP 2011-288798.

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

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

**(86) Pedido PCT:** PCT JP2012008343 de 26/12/2012

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/099251 de 04/07/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 27/06/2014

**(57) Resumo:** CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE ESCAPE. A presente invenção se refere a um catalisador de purificação de gás de escape que é dotado de um substrato 10 e uma camada de revestimento de catalisador 30 que é formada na superfície do substrato 10. A camada de revestimento de catalisador 30 é formada em uma estrutura em camadas que tem camadas superiores e inferiores, com uma camada inferior 50 que se encontra mais próxima à superfície do substrato 10 e uma camada superior 40 que se encontra relativamente mais distante desse. A camada de revestimento de catalisador 30 é dotada de Rh e Pd como catalisadores de metais preciosos e é dotada de um material de OSC que tem uma capacidade de armazenamento de oxigênio como um suporte. O Rh é disposto na camada superior 40 da camada de revestimento de catalisador 30, e o Pd é disposto tanto na camada superior 40 como na camada inferior 50 da camada de revestimento de catalisador 30. Pelo menos uma porção do Pd na camada superior 40 e na camada inferior 50 é suportada no material de OSC. A razão de massa entre o Pd disposto na camada superior 40 e o Pd disposto na camada inferior 50 não é superior a 0,4.

## “CATALISADOR DE PURIFICAÇÃO DE GÁS DE ESCAPE”

[001] A presente invenção se refere a um catalisador de purificação de gás de escape que purifica o gás de escape descarregado a partir de um motor de combustão interna.

[002] Esse pedido internacional reivindica prioridade ao pedido de patente japonesa número 2011-288798, depositado em 28 de dezembro de 2011, todos os conteúdos desse são incorporados no presente documento a título de referência.

[003] Os catalisadores de três vias que contêm pelo menos um metal precioso selecionado a partir de platina (Pt), paládio (Pd), e ródio (Rh) são frequentemente usados para a purificação do gás de escape descarregado a partir de um motor de combustão interna, tal como, um motor de automóvel (Literatura de Patente 1 a 3). Em uma estrutura de catalisador de três vias típica, uma camada de revestimento de catalisador feita de alumina é formada na superfície de um substrato de cerâmica altamente resistente ao calor e pelo menos um metal precioso selecionado a partir de Pd, Pt, e Rh é suportado nessa camada de revestimento de catalisador. Desses metais preciosos, Pd e Pt contribuem principalmente com uma capacidade de purificação (capacidade de purificação oxidativa) para monóxido de carbono (CO) e hidrocarboneto (HC) e Rh contribui principalmente com uma capacidade de purificação (capacidade de purificação redutora) para NO<sub>x</sub>. Como um resultado, os componentes nocivos no gás de escape podem ser eficientemente purificados de uma vez usando-se Rh em combinação com Pd ou Pt.

[004] A fim de purificar eficientemente os componentes mencionados acima no gás de escape usando tal catalisador de três vias, ou seja, a fim de converter esses componentes através de oxidação ou redução em H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ou N<sub>2</sub>, a razão entre ar/combustível, que é a razão de mistura entre o ar e a gasolina alimentada no motor, deve ser próxima à razão teórica entre ar/combustível (estequiométrica). Um óxido complexo de cério-zircônia foi amplamente usado como o suporte para esses

metais preciosos, a fim de suavizar as alterações na atmosfera a partir da razão entre ar/combustível na qual o catalisador pode operar de maneira eficaz. Esse óxido complexo de cério-zircônia funciona para armazenar o oxigênio no gás de escape quando a razão entre ar/combustível para o gás de escape for pobre (isto é, uma atmosfera de oxigênio em excesso) e para liberar o oxigênio armazenado quando a razão entre ar/combustível para o gás de escape for rica (isto é, uma atmosfera de combustível em excesso). Como uma consequência, um desempenho de catalisador estável é obtido mesmo quando a concentração de oxigênio no gás de escape varia e o desempenho de purificação de catalisador é aprimorado.

[005] A fim de elevar o desempenho de purificação ainda mais, têm sido propostos nos últimos anos catalisadores de purificação de gás de escape em que a camada de revestimento de catalisador tem uma estrutura de duas camadas e o Pd e Rh são suportados de maneira separada. Todo o catalisador de metais preciosos não é suportado em uma única camada de suporte e a camada de revestimento de catalisador é formada em uma estrutura em camadas que tem pelo menos duas camadas, isto é, uma camada superior e uma camada inferior. Um suporte que tem uma boa afinidade para Rh e um suporte que tem uma boa afinidade para Pd podem ser selecionados ao suportar o Pd com esse separado em uma camada e suportar o Rh com esse separado em outra camada. Por exemplo,  $\text{ZrO}_2$  é preferido como um suporte para Rh. A Literatura de Patente 1 descreve um catalisador de purificação de gás de escape que tem uma estrutura de duas camadas formada por uma camada superior na qual Rh é suportado em  $\text{ZrO}_2$  e uma camada inferior em que Pd é suportado em um óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .

#### Lista de Citação

PTL 1: Publicação de pedido de patente japonesa número 2011-183317

PTL 2: Publicação de patente japonesa número 4751916

PTL 3: Publicação de pedido de patente japonesa número 2010-005591

[006] Em catalisadores de purificação de gás de escape que têm uma estrutura de duas camadas de camada superior/camada inferior, conforme observado acima,  $\text{ZrO}_2$  é preferido como o suporte para o Rh na camada superior e um óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , que tem uma capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), é preferido como o suporte para Pd na camada inferior, porém, o Rh na camada superior é, em alguns casos, suportado em um óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  quando uma OSC mais alta for requerida. Entretanto a atividade catalítica de Rh em  $\text{CeO}_2$  não é tão alta quanto àquela de Rh em  $\text{ZrO}_2$ , e isso aumenta a preocupação de que o Rh suportado em um óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  não possa ser capaz de desenvolver a capacidade de purificação de  $\text{NO}_x$  desejada. Além disso, o desenvolvimento de catalisadores de purificação de gás de escape de metais preciosos baixos, que usam uma quantidade inferior de catalisador de metais preciosos, está em curso nos últimos anos, a fim de reduzir os custos de produção e criar uma situação de fornecimento de material estável. Esses catalisadores de purificação de gás de escape de metais preciosos baixos, entretanto, têm um baixo teor de metal precioso, que media a absorção de oxigênio e, como uma consequência, a eficácia de absorção de oxigênio no suporte OSC acaba sendo substancialmente diminuída. Uma tecnologia que pode aprimorar eficientemente a OSC do catalisador como um todo também é desejada a fim de compensar o declínio da OSC ocasionado por essa redução do teor de metal precioso.

#### Sumário da Invenção

[007] A presente invenção foi efetuada em vista dessas circunstâncias e, com relação a um catalisador de purificação de gás de escape dotado de uma camada de revestimento de catalisador do tipo estrutura em camadas, tem como seu principal objetivo, a introdução de um catalisador de purificação de gás de escape para o qual a OSC do catalisador como um todo é efetivamente aumentada enquanto a uma capacidade de purificação de  $\text{NO}_x$  alta é mantida.

[008] Em relação a um catalisador de purificação de gás de escape que tem uma camada de revestimento de catalisador do tipo estrutura em camadas em que o Pd suportado em um material de OSC é disposto na camada inferior e Rh é disposto na camada superior, o inventor concluiu que a OSC do catalisador como um todo pode ser aprimorada transferindo-se uma porção do Pd disposto na camada inferior para a camada superior, e constatou que a OSC do catalisador como um todo pode ser efetivamente aprimorada, sem reduzir a capacidade de purificação de NOx do Rh na camada superior, ao definir criteriosamente a razão de massa entre o Pd disposto na camada superior e o Pd disposto na camada inferior. A presente invenção foi realizada com base nessa descoberta.

[009] Deste modo, o catalisador de purificação de gás de escape proporcionado pela presente invenção é um catalisador de purificação de gás de escape que tem um substrato e uma camada de revestimento de catalisador formada em uma superfície desse substrato. Essa camada de revestimento de catalisador é formada em uma estrutura em camadas que tem camadas superiores e inferiores com a camada inferior sendo mais próxima à superfície do substrato e a camada superior sendo relativamente mais distante dessa. Essa camada de revestimento de catalisador é dotada de Rh e Pd como catalisadores de metais preciosos. A camada de revestimento de catalisador também é dotada de um material de OSC que tem uma capacidade de armazenamento de oxigênio como um suporte. O Rh é disposto na camada superior da camada de revestimento de catalisador, e o Pd é disposto tanto na camada superior como na camada inferior da camada de revestimento de catalisador. Pelo menos uma porção desse Pd na camada superior e na camada inferior é suportada no material de OSC. A razão de massa entre o Pd disposto na camada superior e o Pd disposto na camada inferior não é superior a 0,4 (e é tipicamente, 0,01 a 0,4 e, de preferência, 0,06 a 0,32).

[010] O Pd suportado em um material de OSC é disposto tanto na camada supe-

rior como na camada inferior no catalisador de purificação de gás de escape estruturado deste modo. Dispondo-se esse Pd suportado em um material de OSC não somente na camada inferior, mas, também, na camada superior, onde o gás de escape se difunde facilmente, uma oportunidade maior para o contato entre o material de OSC e o gás de escape é proporcionada em comparação a uma camada de revestimento de catalisador convencional na qual o Pd é disposto apenas na camada inferior. Isso torna possível ocasionar um melhor aprimoramento na OSC do catalisador como um todo.

[011] A razão de massa  $x$  do Pd na camada superior e camada inferior (camada superior/camada inferior) satisfaz preferencialmente

[Mat. 1]

$$0,01 \leq x$$

no catalisador de purificação de gás de escape descrito no presente documento e satisfaz mais preferencialmente

[Mat. 2]

$$0,06 \leq x,$$

satisfaz ainda mais preferencialmente

[Mat. 3]

$$0,15 \leq x,$$

e satisfaz de maneira particularmente preferencial

[Mat. 4]

$$0,2 \leq x.$$

[012] Quando, por outro lado, essa razão de massa entre  $x$  e Pd for muito grande, o Rh e o Pd na camada superior reagem e se ligam uns aos outros a temperaturas elevadas, o que aumenta a preocupação de que a capacidade de purificação de NO<sub>x</sub> do Rh seja reduzida e, portanto, seja desfavorecida. Geralmente

[Mat. 5]

$$x \leq 0,4$$

a partir do ponto de vista de inibição da ligação entre o Rh e o Pd, e, por exemplo, o Pd é desejavelmente disposto tanto na camada superior como na camada inferior em uma razão de massa entre x e Pd que proporciona

[Mat. 6]

$$0,01 \leq x \leq 0,4$$

(de preferência,

[Mat. 7]

$$0,06 \leq x \leq 0,32$$

).

[013] Ao fazer isso, a OSC do catalisador como um todo pode ser mais efetivamente aumentada enquanto uma capacidade de purificação de NOx mais alta pode ser mantida pelo Rh na camada superior, do que para um catalisador de purificação de gás de escape convencional em que o Pd é disposto apenas na camada inferior ou em que a razão de massa entre x e Pd não satisfaz a faixa indicada acima. Deste modo, em comparação aos catalisadores convencionais, a presente invenção pode proporcionar um catalisador de purificação de gás de escape ótimo que exibe uma excelente capacidade de purificação, e em que a capacidade de purificação de NOx e a OSC são aprimoradas de uma maneira bem equilibrada.

[014] Em um aspecto preferido do catalisador de purificação de gás de escape descrito no presente documento, o material de OSC que suporta pelo menos uma porção do Pd na camada superior e na camada inferior é feito de CeO<sub>2</sub> ou um óxido complexo de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. CeO<sub>2</sub> e óxidos complexos de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> têm uma OSC alta e são bem adequados como o material de OSC usado no catalisador de purificação de gás de escape descrito no presente documento.

[015] Em um aspecto preferido do catalisador de purificação de gás de escape descrito no presente documento, o suporte que suporta o Rh na camada superior é

feito de um óxido complexo  $\text{ZrO}_2$  que contém  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Uma alta capacidade de purificação de  $\text{NO}_x$  pode ser exibida suportando-se o Rh em  $\text{ZrO}_2$ . Além disso, a resistência ao calor do  $\text{ZrO}_2$  pode ser aprimorada e um catalisador de purificação de gás de escape durável pode ser obtido adicionando-se  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ao  $\text{ZrO}_2$ .

[016] Em um aspecto preferido do catalisador de purificação de gás de escape descrito no presente documento, a razão de massa entre Rh e Pd dispostos na camada superior é de 1,25 a 5. Essa construção proporciona um equilíbrio favorável para a razão entre Rh e Pd na camada superior, e por causa disso, uma OSC aprimorada pode ser confiavelmente exibida enquanto a ligação entre Rh e Pd é inibida.

#### Breve Descrição dos Desenhos

[017] A Figura 1 é um diagrama que mostra esquematicamente um catalisador de purificação de gás de escape de acordo com uma modalidade da presente invenção.

[018] A Figura 2 é um diagrama que mostra esquematicamente a estrutura da região da parede de nervura em um catalisador de purificação de gás de escape, de acordo com uma modalidade da presente invenção.

[019] A Figura 3 é um diagrama que mostra esquematicamente a estrutura da região da parede de nervura em um catalisador de purificação de gás de escape, de acordo com uma modalidade da presente invenção.

[020] A Figura 4 é um gráfico que mostra a relação entre a razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior) e a quantidade média de armazenamento de oxigênio.

[021] A Figura 5 é um gráfico que mostra a relação entre a razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior) e a quantidade de emissão de  $\text{NO}_x$ .

#### Descrição das Modalidades

[022] As modalidades preferidas da presente invenção são descritas a seguir com base nas Figuras. As questões requeridas para a execução da presente invenção, porém, não incluídas nas questões particularmente descritas nessa Descrição (por



exemplo, itens gerais, tais como, aqueles que se referem à disposição do catalisador de purificação de gás de escape em um automóvel), podem ser entendidas como questões de projeto para o indivíduo versado na técnica com base na técnica convencional do campo pertinente. A presente invenção pode ser implementada com base nos conteúdos descritos nessa descrição e conhecimento da técnica geral comum no campo pertinente. Na descrição a seguir, um gás de escape para uma razão pobre, estequiométrica ou rica entre ar/combustível denota um gás de escape que tem a mesma razão entre ar/combustível que a razão entre ar/combustível do gás de escape descarregado a partir de um motor de combustão interna quando um gás misturado pobre, estequiométrico ou rico, respectivamente, é queimado no motor de combustão interna, ou denota um gás de escape proporcionado pela pós-injeção de hidrocarboneto em um gás de escape que tem a mesma razão entre ar/combustível que a razão entre ar/combustível do gás de escape descarregado a partir de um motor de combustão interna quando um gás misturado pobre, estequiométrico ou rico, respectivamente, é queimado no motor de combustão interna.

[023] O catalisador de purificação de gás de escape descrito no presente documento compreende um substrato, uma camada de revestimento de catalisador que compreende um suporte poroso e formado na superfície do substrato, e um catalisador de metais preciosos suportado no suporte poroso da camada de revestimento de catalisador, quando essa camada de revestimento de catalisador for formada em uma estrutura em camadas.

[024] A Figura 1 é um diagrama esquemático de um exemplo típico de um catalisador de purificação de gás de escape. O catalisador de purificação de gás de escape 100, de acordo com essa modalidade é dotado de um substrato em formato de colmeia 10 que tem uma pluralidade de células regularmente dispostas 12 e que tem paredes de nervura 14 que formam essas células 12. Nessa Descrição, "por litro de volume do substrato" indica por litro do volume de massa de todo o artigo incluindo o

volume das passagens de célula no volume do próprio substrato. O uso de (g/L) na descrição a seguir indica a quantidade presente em 1 litro do volume do substrato.

[025] Os diversos materiais e formatos usados até agora nesse tipo de serviço podem ser usados para o substrato que constitui o catalisador de purificação de gás de escape descrito no presente documento. Por exemplo, um substrato em formato de colmeia dotado de uma estrutura em formato de colmeia formada de uma cerâmica, por exemplo, cordierita, carboneto de silício (SiC), e assim por diante, ou uma liga (por exemplo, aço inoxidável, e assim por diante) pode ser adequadamente usado. Um exemplo aqui é um substrato em formato de colmeia que tem um formato externo cilíndrico; que é proporcionado, ao longo da direção do eixo geométrico desse cilindro, com furos atravessantes (células) que funcionam como passagens de gás de escape; e que tornam possível o contato através do gás de escape com as partições (paredes de nervura) que delineiam as células individuais. Além de uma configuração de colmeia, o substrato pode ter, por exemplo, uma configuração de espuma ou uma configuração de pélete. Além de um formato cilíndrico, um formato de tubo elíptico ou um formato de tubo polidédrico pode ser usado para o formato externo do substrato como um todo.

< A camada de revestimento de catalisador >

[026] A Figura 2 é um diagrama que mostra esquematicamente a estrutura da região de superfície da parede de nervura 14 no substrato em formato de colmeia 10 da Figura 1. A parede de nervura 14 é dotada de um substrato 10 e, formada e sua superfície, uma camada de revestimento de catalisador 30 que tem uma estrutura de duas camadas. Essa camada de revestimento de catalisador em duas camadas 30 é formada em uma estrutura em camadas que têm camadas superiores e inferiores em que a camada inferior 50 se encontra mais próxima à superfície do substrato 10 e a camada superior 40 se encontra relativamente mais longe desse. Na técnica descrita no presente documento, a camada de revestimento de catalisador 30 é do-

tada de Rh e Pd como catalisadores de metais preciosos. A camada de revestimento de catalisador 30 também é dotada de um material de OSC que tem uma capacidade de armazenamento de oxigênio como um suporte. O Rh é disposto na camada superior 40 da camada de revestimento de catalisador 30 e o Pd é disposto tanto na camada superior 40 como na camada inferior 50 da camada de revestimento de catalisador 30. Pelo menos uma porção do Pd na camada superior 40 e na camada inferior 50 é suportada no material de OSC.

[027] Na camada de revestimento de catalisador 30 proporcionada pelo presente invenção, o Pd suportado em um material de OSC é disposto não somente na camada inferior 50, mas, também na camada superior 40, onde o gás de escape facilmente se difunde. Ao fazer isso, uma oportunidade maior para o contato entre o material de OSC e o gás de escape é proporcionada em comparação a uma camada de revestimento de catalisador convencional em que o Pd é disposto apenas na camada inferior 50. Isso torna possível um melhor aprimoramento na OSC do catalisador como um todo. A razão de massa  $x$  entre o Pd disposto na camada superior 40 e o Pd disposto na camada inferior 50 (camada superior/camada inferior) satisfaz preferencialmente

[Mat. 8]

$$0,01 \leq x,$$

satisfaz mais preferencialmente

[Mat. 9]

$$0,06 \leq x,$$

satisfaz ainda mais preferencialmente

[Mat. 10]

$$0,15 \leq x, \text{ e}$$

satisfaz de maneira particularmente preferencial

[Mat. 11]

$$0,2 \leq x$$

[028] O aumento descrito acima na OSC é inadequado quando a razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior) for muito pequena.

[029] Quando, por outro lado, essa razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior)  $x$  for muito grande, o Rh e Pd na camada superior 40 podem sofrer uma reação parcial e se ligar uns aos outros a temperaturas elevadas, resultando em um declínio na capacidade de purificação de NO<sub>x</sub> do Rh e, deste modo, é desfavorecida. Observada a partir da perspectiva de impedir a ligação entre o Rh e Pd, de preferência,

[Mat. 12]

$$x \leq 0,4$$

é satisfeita (por exemplo,

[Mat. 13]

$$x \leq 0,32$$

e particularmente

[Mat. 14]

$$x \leq 0,25.$$

[030] Por exemplo, uma camada de revestimento de catalisador 30 que tem um valor de pelo menos 0,06, porém, não mais que 0,32 (particularmente pelo menos 0,15 porém, não mais que 0,3) para essa razão de massa Pd (camada superior/camada inferior) é bem adequada em termos de obtenção tanto de um aumento na OSC como uma inibição da ligação entre o Rh e o Pd.

<A camada inferior>

[031] A camada inferior 50 que constitui a camada de revestimento de catalisador descrita no presente documento 30 é dotada de um suporte e um catalisador de metais preciosos que contém pelo menos Pd e é suportado no suporte. O Pd purifica principalmente o HC e CO no gás de escape.

<O suporte na camada inferior>

[032] O suporte que suporta o Pd na camada inferior 50 contém um material de OSC que tem uma capacidade de armazenamento de oxigênio. Esse material de OSC funciona para captar e armazenar o oxigênio no gás de escape quando a razão entre ar/combustível e o gás de escape for pobre (isto é, uma atmosfera de oxigênio em excesso) e para liberar o oxigênio armazenado quando a razão entre ar/combustível e o gás de escape for rica (isto é, uma atmosfera de combustível em excesso). Esse material de OSC pode ser exemplificado por óxido de cério (cério:  $\text{CeO}_2$ ) e por óxidos complexos que contém cério (por exemplo, óxido complexo de cério-zircônia (óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ )). As variações na concentração de oxigênio na camada inferior são atenuadas e uma função de catalisador estável é obtida usando-se  $\text{CeO}_2$  ou óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  como o suporte para o Pd na camada inferior. Uma função de catalisador melhor pode ser confiavelmente realizada como um resultado.

[033] O uso de óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  é preferido entre os materiais OSC referidos acima. Ao produzir a solução sólida de  $\text{ZrO}_2$  em  $\text{CeO}_2$ , o crescimento de grãos pelo  $\text{CeO}_2$  pode ser inibido e o declínio no pós-envelhecimento de OSC pode ser inibido. A razão de mistura entre o  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  no óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  pode ser  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 0,25$  a  $0,75$  (de preferência,  $0,3$  a  $0,6$  e mais preferencialmente cerca de  $0,5$ ). Uma alta atividade catalítica e capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) podem ser realizadas na camada inferior contendo Pd 50 ao trazer  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  para a faixa indicada.

[034] Esse óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  pode ser um óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  em que outro composto (tipicamente, um óxido inorgânico) é misturado como um componente auxiliar. Por exemplo, um elemento de terras raras, tal como lantânio, um elemento alcalino-terroso, tal como, cálcio, ou um elemento de metal de transição pode ser usado para esse composto. Entre esses, um elemento de terras

raras, tal como lantânio é preferencialmente usado como um estabilizador a partir do ponto de vista de ocasionar um aumento na área de superfície específica a temperaturas elevadas sem envenenar a função catalítica. Por exemplo, um óxido de terras raras, tal como,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  pode ser misturado para o propósito de, por exemplo, impedir a sinterização. Esse óxido de terras raras pode ser fisicamente misturado como um óxido independente no pó de suporte ou pode ser feito em um componente do óxido complexo. O teor (razão de massa) do componente auxiliar é, de preferência, 2% a 30% (por exemplo, 3% a 6%) do suporte como um todo. O efeito, por exemplo, de uma inibição de sinterização, e assim por diante, é reduzido quando o teor do componente auxiliar for muito baixo. Quando o teor do componente auxiliar for muito alto, as quantidades de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  no suporte sofrem um declínio relativo e a resistência ao calor e a OSC podem ser reduzidas.

[035] O suporte que suporta o Pd na camada inferior descrita no presente documento 50 pode conter um material de suporte diferente de um material de OSC, isto é, um material não OSC. Um óxido de metal poroso altamente resistente ao calor é preferencialmente usado para esse material não OSC. Os exemplos aqui são óxido de alumínio (alumina:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de zircônio (zircônia:  $\text{ZrO}_2$ ), e assim por diante, onde o uso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é preferido.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem uma área de superfície específica menor e uma durabilidade mais alta (particularmente resistência ao calor) que o óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Como uma consequência, o suporte de Pd em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode aprimorar a estabilidade térmica do suporte como um todo e pode resultar na quantidade ótima de Pd sendo suportada no suporte como um todo. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  são preferencialmente misturados em uma razão de mistura de massa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ) na faixa de 80:20 a 20:80. Usando-se essa composição, a razão entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ocorre em um equilíbrio adequado e o efeito devido à mistura do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (esse efeito é, por exemplo, a capacidade de combinar a capacidade de absorção, armazena-

mento e liberação do oxigênio possuída pelo óxido complexo  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  com a grande área de superfície específica e alta durabilidade possuída pelo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pode ser, então, ainda mais favoravelmente exibido.

[036] Bário (Ba) pode ser adicionado a um suporte que suporta o Pd na camada inferior descrita no presente documento 50. Ba é adicionado ao suporte na camada inferior, a fim de inibir o envenenamento de HC do Pd e elevar a atividade catalítica (particularmente, a atividade de baixa temperatura). Além disso, a capacidade de dispersão do Pd no suporte é aprimorada e a sinterização a alta temperatura, que é acompanhada pelo crescimento de partícula de Pd, é mais completamente inibida. A quantidade de adição de Ba para o suporte descrito no presente documento é, de preferência, uma quantidade que satisfaça 5% em massa a 10% em massa, em relação à massa total do suporte e que satisfaça, de maneira particularmente preferencial, 5% em massa a 8% em massa em relação à massa total do suporte. Trazer o teor de Ba para essa faixa proporciona uma melhor inibição de envenenamento de HC do Pd e torna possível o desenvolvimento de uma alta atividade catalítica mesmo imediatamente após o motor iniciar. Isso também realiza uma melhor inibição de sinterização de Pd e uma durabilidade aprimorada para o Pd. Quando o teor de Ba for muito maior que 10% em massa ou muito menor que 5% em massa, o aprimoramento no desempenho catalítico devido à adição de Ba, conforme descrito acima é inadequado e uma alta capacidade de purificação pode não ser obtida.

<O catalisador de metais preciosos na camada inferior>

[037] O paládio (Pd) presente na camada inferior descrita no presente documento 50 é suportado em um suporte que contém o material de OSC previamente descrito. Não há nenhuma limitação particular na quantidade de Pd suportada, porém, essa quantidade se encontra adequadamente na faixa de 0,01% em massa a 1% em massa (por exemplo, 0,05% em massa a 0,5% em massa) com referência à massa total do suporte na camada inferior 50. Uma atividade catalítica adequada não é ob-

tida por menos que isso, enquanto a saturação do efeito ocorre e o custo se torna desfavorável quando mais do que isso for suportado. Não há nenhuma limitação particular no método para suportar o Pd no suporte na camada inferior 50. Por exemplo, a produção pode ser realizada impregnando-se um pó do suporte contendo o material de OSC com uma solução aquosa que contém um sal de paládio (por exemplo, o nitrato) e/ou um complexo de paládio (por exemplo, um complexo de tetra-amina) seguida pela secagem e calcinação.

[038] A camada inferior descrita no presente documento 50 pode conter outro catalisador de metais preciosos até o ponto em que o desempenho do Pd não seja prejudicado. O catalisador de metais preciosos não Pd pode ser exemplificado por platina (Pt), rutênio (Ru), irídio (Ir), e ósmio (Os).

[039] A quantidade da formação da camada inferior 50 (a quantidade de revestimento) não é particularmente limitada, porém, por exemplo, é preferencialmente de cerca de 40 g a 200 g por litro de volume do substrato em formato de colmeia 10. Quando a quantidade de formação da camada inferior 50 for muito pequena, isso pode resultar em uma função fraca como uma camada de revestimento de catalisador e pode causar o crescimento de partículas do Pd suportado. Além disso, quando a quantidade de formação da camada inferior 50 for muito grande, isso pode causar um aumento na perda de pressão quando gás de escape passa através das células do substrato em formato de colmeia 10.

<A camada superior>

[040] A camada superior 40 que constitui a camada de revestimento de catalisador descrita no presente documento 30 é dotada de um suporte e um catalisador de metais preciosos que contém pelo menos Rh e Pd suportados nesse suporte. O Rh purifica principalmente o NOx no gás de escape.

<O suporte para a camada superior>

[041] O suporte que suporta o Rh na camada superior 40 pode conter uma subs-



tância usada até agora como um suporte desse tipo, por exemplo, zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e suas soluções sólidas e óxidos complexos. Por exemplo, um suporte contendo  $\text{ZrO}_2$  é preferido. O Rh suportado em  $\text{ZrO}_2$  gera hidrogênio através de uma reação de reforma de hidrogênio a partir do HC no gás de escape. O  $\text{NO}_x$  no gás de escape é mais completamente purificado através do poder de redução desse hidrogênio. O suporte que suporta o Rh na camada superior 40, de preferência, não contém óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ).

[042] O suporte que suporta o Rh na camada superior 40 é, de preferência, um óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$  que contém  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A resistência ao calor do  $\text{ZrO}_2$  pode ser aprimorada e o declínio na capacidade de purificação após envelhecimento a alta temperatura pode ser inibido ao ter o  $\text{ZrO}_2$  contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . O teor de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , expresso com referência à massa total do óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$  contendo  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é, em geral, adequadamente de 5% em massa a 20% em massa e, de preferência, de 6% em massa a 10% em massa. Uma alta atividade catalítica e durabilidade a alta temperatura podem ser exibidas pela camada superior contendo Rh 40 quando o teor de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  for colocado na faixa indicada.

[043] Outro composto (tipicamente um óxido inorgânico) pode ser misturado nesse óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$  como um componente auxiliar. Por exemplo, um elemento de terras raras, tal como lantânio, um elemento alcalino-terroso, tal como, cálcio, ou um elemento de metal de transição pode ser usado para esse composto. Entre esses, um elemento de terras raras, tal como lantânio é preferencialmente usado como um estabilizador a partir do ponto de vista de ocasionar um aumento na área de superfície específica a temperaturas elevadas sem envenenar a função catalítica. Por exemplo, um óxido de terras raras, tal como,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  pode ser misturado para o propósito, por exemplo, de impedir a sinterização. Esse óxido de terras raras pode ser fisicamente misturado como um óxido independente no pó de suporte ou pode ser produzido um componente do óxido complexo. O teor (razão de massa)

do componente auxiliar é preferencialmente de 2% em massa a 30% em massa (por exemplo, 5% em massa a 15% em massa) do suporte como um todo. Há pouco efeito, por exemplo, uma inibição de sinterização, e assim por diante, quando o teor do componente auxiliar estiver muito abaixo de 2% em massa, enquanto a quantidade de  $\text{ZrO}_2$  no suporte sofre um declínio relativo muito acima de 30% em massa e a atividade catalítica pode ser reduzida como um resultado.

[044] O suporte que suporta o Rh na camada superior descrita no presente documento 40 pode conter um material de suporte diferente do óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$ . Um óxido de metal poroso altamente resistente ao calor é preferencialmente usado para esse material de suporte. Por exemplo, o uso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é preferido.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem uma área de superfície específica menor e uma durabilidade mais alta (particularmente resistência ao calor) que o óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$ . Como uma consequência, o suporte do Rh em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode aprimorar a estabilidade térmica do suporte como um todo e pode ocasionar uma quantidade ótima de Rh suportado no suporte como um todo.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$  são preferencialmente misturados em uma razão de mistura de massa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$ ) na faixa de 80:20 a 20:80.

<O catalisador de metais preciosos na camada superior>

[045] O Rh presente na camada superior descrita no presente documento 40 é suportado em um suporte que contém o óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$  previamente descrito. Embora a quantidade de Rh suportado não seja particularmente limitada, é preferencialmente trazida até a faixa de 0,01% em massa a 1% em massa (por exemplo, 0,05% em massa a 0,5% em massa) com referência à massa total do suporte que suporta o Rh na camada superior. Uma atividade catalítica satisfatória não é obtida por menos que isso, enquanto uma saturação do efeito ocorre e o custo se torna desfavorável quando mais que isso for suportado. Não há nenhuma limitação particular no método de suporte do Rh no suporte na camada superior 40. Por

exemplo, a produção pode ser realizada impregnando-se o pó de um suporte feito de um óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$  com uma solução aquosa contendo um sal de ródio (por exemplo, um nitrato) ou um complexo de ródio (por exemplo, um complexo de tetra-amina) e, então, secagem e calcinação.

[046] Conforme indicado acima, a camada superior 40 da camada de revestimento de catalisador descrita no presente documento 30 contém Pd além de Rh. O suporte que suporta o Pd na camada superior 40 pode ser igual ao suporte que suporta o Pd na camada inferior 50 e ser um suporte que contém um material de OSC, por exemplo, um óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Entre o que foi dito anteriormente, um suporte que é igual ao suporte para o Pd na camada inferior previamente descrita 50 é particularmente adequado e uma descrição detalhada desse, portanto, é omitida.

[047] A razão de massa (Rh/Pd) entre Rh e Pd na camada superior 40 se encontra adequadamente dentro da faixa, em geral, de 1,25 a 5, de preferência, 1,25 a 4, mais preferencialmente 1,25 a 3 e, de maneira particularmente preferencial, 1,25 a 2. De acordo com essa construção, devido ao fato de que a razão entre Rh e Pd na camada superior 40 se situa em um equilíbrio favorável, um aumento na OSC pode ser exibida de maneira confiável enquanto a ligação entre o Rh e o Pd é inibida. Quando a proporção de Pd for muito grande, um efeito de purificação de  $\text{NO}_x$  satisfatório através do Rh pode não ser obtido devido à ligação entre o Rh e o Pd; quando, por outro lado, a proporção de Pd for muito pequena, o efeito de aprimoramento do OSC se torna inadequado.

[048] A camada superior descrita no presente documento 40 pode conter outro catalisador de metais preciosos até o ponto em que as funcionalidades do Rh e do Pd não sejam prejudicadas. O catalisador de metais preciosos diferente do Rh e Pd pode ser exemplificado por platina (Pt), rutênio (Ru), irídio (Ir), e ósmio (Os).

[049] A quantidade de formação da camada superior 40 (a quantidade de revestimento) não é particularmente limitada, porém, por exemplo, é preferencialmente de

cerca de 20 g a 200 g por litro de volume do substrato em formato de colmeia 10. Quando a quantidade da formação de camada inferior 40 for muito menor que 20 g, isso pode resultar em uma função fraca como uma camada de revestimento de catalisador e pode causar o crescimento de partículas do Rh e Pd suportados. Além disso, quando a quantidade de formação de camada inferior 40 excede 200 g, isso pode causar um aumento na perda de pressão quando o gás de escape passa através das células do substrato em formato de colmeia 10.

<O método de formação da camada de revestimento de catalisador>

[050] Em relação à formação da camada inferior 50 da camada de revestimento de catalisador 30, uma pasta fluida contendo um pó do suporte pode ser revestida por lavagem (washcoated) na superfície do substrato (por exemplo, um substrato em formato de colmeia) 10 e o Pd pode ser suportado nessa, ou um pó catalisador pode ser preparado antecipadamente suportando-se o Pd em um pó de suporte e uma pasta fluida que contém esse pó catalisador pode ser revestida por lavagem superfície do substrato 10. Em relação à camada superior 40 da camada de revestimento de catalisador 30, uma pasta fluida pode ser preparada misturando-se um pó de suporte no qual o Rh foi antecipadamente suportado e um pó de suporte no qual o Pd foi antecipadamente suportado e revestiu por lavagem essa pasta fluida na superfície da camada inferior 50.

[051] No processo de formação da camada de revestimento de catalisador 30 por revestimento por lavagem (washcoating), um aglutinante é preferencialmente presente na pasta fluida a fim de ocasionar uma aderência favorável da pasta fluida à superfície do substrato 10 ou à superfície da camada inferior 50. Por exemplo, uma sol. de alumina ou sol. de sílica é preferencialmente usada para esse aglutinante. A viscosidade da pasta fluida pode ser ajustada conforme apropriado de modo que a pasta fluida possa fluir facilmente nas células do substrato (por exemplo, um substrato em formato de colmeia). As condições de secagem para a pasta fluida revestida

por lavagem na superfície do substrato 10 irão variar com os formatos e dimensões do substrato ou suporte, porém, são de maneira típica, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas.

[Mat. 15]

80°C a 120°C

(por exemplo,

[Mat. 16]

100°C a 110°C).

[052] As condições de calcinação são de aproximadamente 2 horas a 4 horas a aproximadamente

[Mat. 17]

400°C a 1.000°C

(por exemplo,

[Mat. 18]

500°C a 700°C).

[053] A estrutura em camadas da camada de revestimento de catalisador 30 deve ter uma camada de catalisador contendo Rh e Pd, conforme descrito acima para a camada superior 40 e uma camada de catalisador contendo Pd, conforme descrito acima para a camada inferior 50, porém, pode ter três ou mais camadas contendo outra camada ou camadas (por exemplo, uma camada separada adjacente ao substrato) além dessas duas camadas. Além disso, a camada de revestimento de catalisador 30 não precisa ser uma estrutura de duas camadas de camada superior/camada inferior na qual a camada superior 40 e a camada inferior 50 se estendem ao longo de toda área do substrato (por exemplo, um substrato em formato de colmeia) 10, e pode ter uma estrutura na qual um empilhamento parcial ocorre entre uma porção da camada superior 40 e uma porção da camada inferior 50. Por exemplo, conforme mostrado na Figura 3, a camada superior 40 e a camada inferior 50

podem ser empilhadas, de modo que uma extremidade de uma camada se estenda além de uma extremidade da outra camada. No exemplo mostrado na Figura 3, e considerado com referência à direção de fluxo contínuo do gás de escape, o empilhamento é realizado de modo que a extremidade a jusante 40A da camada superior 40 se estenda além da extremidade a jusante 50A da camada inferior 50. O empilhamento também é realizado com a extremidade a montante 50B da camada inferior 50 que se estende além da extremidade a montante 40B da camada inferior 40. A camada superior 40 e a camada inferior 50 formam, de preferência, uma estrutura de duas camadas de camada superior/camada inferior ao longo de uma região (faixa) que é superior a 50% (por exemplo, 70% a 80% ou mais) de toda a área do substrato 10.

[054] No exemplo mostrado na Figura 3, uma camada superior de estágio anterior 60 é formada no lado a montante da camada superior 40, que é a superfície da região de extensão 52 da camada inferior 50. Nessa modalidade, a camada superior de estágio anterior 60 é dotada de um suporte e, suportado nesse suporte, um catalisador de metais preciosos que contém pelo menos Pd. Os venenos (particularmente HC) no gás de escape podem ser muito eficientemente purificados dispondo-se tal camada superior de estágio anterior de suporte de Pd 60 no lado a montante da camada superior 40. Deste modo, devido ao fato de que a camada superior de estágio anterior 60 se encontra no lado superior (lado de superfície), onde o se difunde HC prontamente, e é disposta no lado a montante do substrato 10, onde altas temperaturas são prontamente atingidas, uma oportunidade maior para o contato entre o Pd e o gás de escape é criada e o gás de escape pode ser muito eficientemente purificado a altas temperaturas.

[055] O suporte que suporta o Pd na camada superior de estágio anterior 60 contém preferencialmente um material de OSC. Nessa modalidade, o suporte que suporta o Pd na camada superior de estágio anterior 60 contém um óxido complexo de

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . O óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  pode ser um óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  em que outro composto (tipicamente um óxido inorgânico) é misturado como um componente auxiliar. Por exemplo, um elemento de terras raras, tal como lantânio, um elemento alcalino-terroso, tal como, cálcio, ou um elemento de metal de transição pode ser usado para esse composto. Por exemplo, um óxido de terras raras, tal como,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  pode ser misturado, por exemplo, para o propósito de impedir a sinterização. O suporte que suporta o Pd na camada superior de estágio anterior 60 também pode conter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, bário (Ba) pode ser adicionado ao suporte que suporta o Pd na camada superior de estágio anterior 60.

[056] A camada superior de estágio anterior 60 é preferencialmente formada ao longo de uma região que corresponde a 10% a 40% (por exemplo, 15% a 25%) do comprimento total do substrato 10 até o lado a jusante da extremidade a montante 10B do substrato 10. A camada inferior 50 é preferencialmente formada ao longo de uma região que corresponde a 70% a 100% (por exemplo, 85% a 95%) do comprimento total do substrato 10 até o lado a jusante da extremidade a montante 10B do substrato 10. A camada superior 40 é preferencialmente formada ao longo de uma região que corresponde a 70% a 100% (por exemplo, 75% a 85%) do comprimento total do substrato 10 até o lado a montante da extremidade a jusante 10A do substrato 10.

[057] Diversos exemplos que se referem à presente invenção são descritos abaixo, porém, a presente invenção não se destina a ser limitada pelas descrições desses exemplos específicos.

[058] O catalisador de purificação de gás de escape desses exemplos, conforme mostrado na Figura 1, é dotado de um substrato em formato de colmeia 10 que tem uma pluralidade de células regularmente dispostas 12 e paredes de nervura 14 que formam as células 12. O substrato em formato de colmeia 10 é um cilindro com um comprimento de 105 mm e um volume de 0,875 L e é feito de cordierita; uma cama-

da de revestimento de catalisador 30, conforme mostrado na Figura 3, é formada nas superfícies das paredes de nervura 14 que formam as células 12; e as passagens de gás são formadas nos espaços nessas superfícies. A camada de revestimento de catalisador 30 é composta de uma camada inferior 50, uma camada superior 40, e uma camada superior de estágio anterior 60.

[059] A camada inferior 50 contém Pd,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , e bário. A camada superior 40 contém Rh, Pd,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$ . A camada superior de estágio anterior 60 contém Pd,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , e bário.

[060] A camada superior de estágio anterior 60 é formada, conforme mostrado na Figura 1 e Figura 3, ao longo de uma região que corresponde a 20% do comprimento total do substrato em formato de colmeia até o lado a jusante a partir da extremidade a montante do substrato em formato de colmeia. A camada inferior 50 é formada ao longo de uma região que corresponde a 90% do comprimento total do substrato em formato de colmeia até o lado a jusante a partir da extremidade a montante do substrato em formato de colmeia. A camada superior 40 é formada ao longo de uma região que corresponde a 80% do comprimento total do substrato em formato de colmeia até o lado a montante a partir da extremidade a jusante do substrato em formato de colmeia.

[061] O método de formação do catalisador de purificação de gás de escape desses exemplos é descrito a seguir.

#### Exemplo 1

[062] Um catalisador de purificação de gás de escape foi fabricado no Exemplo 1 em que Rh foi disposto na camada superior e Pd foi disposto apenas na camada inferior.

##### (1) Formação da camada inferior

[063] Uma dispersão foi preparada suspendendo-se 75 g/L pó de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



em uma solução reagente de ácido nítrico que continha 0,82 g/L de Pd. O seguinte foi misturado nessa dispersão para obter uma pasta fluida: um pó de um material de OSC de óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ( $\text{CeO}_2$ : 30% em peso,  $\text{ZrO}_2$ : 60% em peso,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 5% em peso,  $\text{La}_2\text{O}_3$ : 5% em peso), 5% em peso de acetato de bário, 5% em peso de aglutinante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e água destilada. Essa pasta fluida foi seca por 30 minutos a

[Mat. 19]

120°C

e foi calcinada por 2 horas a

[Mat. 20]

500°C

[064] para obter um material catalisador para a camada inferior.

[065] Esse material catalisador camada inferior foi, então, disperso em uma solução ácida aquosa para preparar uma pasta fluida de formação de camada inferior (A). Usando essa pasta fluida de formação de camada inferior (A), um revestimento por lavagem foi executado na região que corresponde a 90% do comprimento total a partir da extremidade no lado a montante do substrato em formato de colmeia, seguida por secagem e calcinação para formar uma camada inferior 50 na superfície do substrato.

## (2) Formação da camada superior

[066] Uma dispersão foi preparada suspendendo-se 65 g/L de um pó de um óxido complexo de  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$ : 80% em peso,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 8% em peso,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ : 12% em peso) em uma solução reagente de Rh tipo ácido nítrico que continha 0,2 g/L de Rh. O seguinte foi misturado nessa dispersão para obter uma pasta fluida de formação de camada superior (B): 25 g/L de pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% em peso de aglutinante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e água destilada. Usando essa pasta fluida de formação de camada superior (B), revestimento por lavagem foi executado um revestimento por lavagem foi executado

na região que corresponde a 80% do comprimento total da outra extremidade a jusante (a extremidade oposta da extremidade para formação da camada inferior) do substrato em formato de colmeia 10, seguida por secagem e calcinação para formar uma camada superior 40 na superfície do substrato.

### (3) Formação da camada superior de estágio anterior

[067] Uma dispersão foi preparada suspendendo-se 50 g/L pó de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em uma solução reagente de Pd tipo ácido nítrico que continha 1,0 g/L de Pd. O seguinte foi misturado nessa dispersão para obter uma pasta fluida: um pó de um material de OSC de óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ( $\text{CeO}_2$ : 60% em peso,  $\text{ZrO}_2$ : 30% em peso,  $\text{La}_2\text{O}_3$ : 3% em peso,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ : 7% em peso), 5% em peso acetato de bário, 5% em peso de aglutinante  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e água destilada. Essa pasta fluida foi seca por 30 minutos a

[Mat. 21]

120°C

e foi calcinada por 2 horas a

[Mat. 22]

500°C

para obter um material catalisador para a camada superior de estágio anterior.

[068] Esse material catalisador para a camada superior de estágio anterior foi, então, disperso em uma solução aquosa ácida para preparar uma pasta fluida (C) para formar a camada superior de estágio anterior. Usando essa pasta fluida (C) para formar a camada superior de estágio anterior, um revestimento por lavagem foi executado na região que corresponde a 20% do comprimento total a partir da extremidade no lado a montante do substrato em formato de colmeia, seguida por secagem e calcinação para formar a camada superior de estágio anterior 60 na superfície do substrato.

### Exemplos 2 a 5

[069] Os catalisadores de purificação de gás de escape foram preparados nos Exemplos 2 a 5 em que Rh foi disposto na camada superior e Pd foi disposto tanto na camada superior como na camada inferior. De maneira específica, uma quantidade da material catalisador de camada inferior foi subtraída da pasta fluida de formação de camada inferior (A) descrita acima e essa mesma quantidade de material catalisador de camada inferior foi misturada na pasta fluida de formação de camada superior (B). A pasta fluida (C) para formar a camada superior de estágio anterior foi preparada como no Exemplo 1. Procedendo como no Exemplo 1, essas três pastas fluidas (A), (B), e (C) foram revestidas por lavagem no substrato e secas e calcinadas para produzir o catalisador de purificação de gás de escape. Essa produção foi realizada a fim de proporcionar 0,04 g, 0,08 g, 0,16 g e 0,24 g para a quantidade de Pd na camada superior como um todo para a sequência dos Exemplos 2 a 5, respectivamente. A quantidade de Pd no catalisador como um todo foi mantida constante a 0,65 g.

### Exemplo 6

[070] Um catalisador de purificação de gás de escape foi fabricado no Exemplo 6 em que Rh foi disposto na camada superior e Pd foi disposto tanto na camada superior como na camada inferior. Entretanto, nesse exemplo, o Pd na camada superior foi disposto nessa sem ser suportado em um suporte. De maneira específica, uma quantidade específica de Pd (sem suporte) foi subtraída da pasta fluida de formação de camada inferior (A) indicada acima e essa mesma quantidade de Pd (sem suporte) foi misturada na pasta fluida de formação de camada superior (B). A pasta fluida (C) para formar a camada superior de estágio anterior foi preparada como no Exemplo 1. Procedendo como no Exemplo 1, essas três pastas fluidas (A), (B), e (C) foram revestidas por lavagem no substrato e secas e calcinadas para produzir o catalisador de purificação de gás de escape. Essa produção foi realizada a fim de propor-

cionar 0,16 g para a quantidade de Pd na camada superior como um todo.

[071] A seguir, são fornecidas na Tabela 1 para os catalisadores de purificação de gás de escape, de acordo com os Exemplos 1 a 6: a quantidade de Pd na camada superior, a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na camada superior, a quantidade de Pd na camada inferior, a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na camada inferior, e a razão de massa entre a quantidade de Pd na camada superior e a quantidade de Pd na camada inferior.

Tabela 1

	Quantidade de Pd na camada superior	Quantidade de Pd na camada inferior	Quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3$ na camada superior	Quantidade de $\text{Al}_2\text{O}_3$ na camada inferior	Razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior)
Exemplo 1	0	0,65	0	59	0
Exemplo 2	0,04	0,61	4	55	0,06
Exemplo 3	0,08	0,57	8	51	0,14
Exemplo 4	0,16	0,49	16	43	0,32
Exemplo 5	0,24	0,41	24	35	0,58
Exemplo 6	0,16	0,49	0	59	0,32

#### (4) Teste de durabilidade

[072] O teste de durabilidade foi realizado nos catalisadores de purificação de gás de escape dos Exemplos 1 a 6 obtidos conforme descrito acima. Nesse teste de durabilidade, o catalisador de purificação de gás de escape a partir do exemplo particular foi instalado no sistema de escape de um motor V8 e o motor V8 foi colocado em operação e mantido em operação por 50 horas em uma temperatura de leito de catalisador de

[Mat. 23]

1.000°C

#### (5) Teste de avaliação de OSC

[073] A capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) de cada um dos catalisadores de purificação de gás de escape dos Exemplos 1 a 6 foi avaliada após o teste de durabilidade descrito acima. De maneira específica, o catalisador de purificação de gás de escape foi removido do motor V8 após o teste de durabilidade e foi instalado no sistema de gás de escape system de um motor de 4 cilindros em linha. Um sensor de  $\text{O}_2$  foi colocado a jusante da amostra particular. Embora mude perio-

dicamente a razão entre ar/combustível A/F do gás misturado alimentado no motor de 4 cilindros em linha entre rica e pobre de acordo com uma programação prescrita, a quantidade média de armazenamento de oxigênio do catalisador de purificação de gás de escape particular foi calculada a partir do atraso de comportamento do sensor de  $O_2$ . Os resultados são fornecidos na Figura 4. A Figura 4 é um gráfico da relação entre a razão de massa Pd (camada superior/camada inferior) e a quantidade de armazenamento de oxigênio.

[074] Conforme mostrado na Figura 4, os catalisadores de purificação de gás de escape dos Exemplos 2 a 5, em que Pd foi disposto tanto na camada superior como na camada inferior, tiveram uma quantidade claramente maior de armazenamento de oxigênio que o catalisador de purificação de gás de escape do Exemplo 1, em que Pd foi disposto apenas na camada inferior. Além disso, uma comparação dos Exemplos 2 a 5 demonstra uma tendência de uma quantidade crescente de armazenamento de oxigênio que acompanha um aumento na razão de massa de Pd entre a camada superior e a camada inferior (camada superior/camada inferior). No caso dos catalisadores de purificação de gás de escape testados aqui, uma grande quantidade de armazenamento de oxigênio, isto é, de pelo menos 0,5 g, pode ser exibida ao conduzir a razão de massa Pd (camada superior/camada inferior) até pelo menos 0,06. Em particular, uma quantidade muito grande de armazenamento de oxigênio, isto é, de pelo menos 0,53 g, pode ser realizada conduzindo-se a razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior) até pelo menos 0,3. Observada a partir da perspectiva de elevação da OSC do catalisador, uma razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior) geralmente de pelo menos 0,06 é adequada, embora de pelo menos 0,15 seja preferencial e pelo menos 0,2 seja particularmente preferencial. Conforme comparado aos Exemplos 2 a 5, um aprimoramento satisfatório na OSC não foi obtido com o catalisador de purificação de gás de escape do Exemplo 6, e que o Pd foi disposto na camada superior sem ser suportado em um suporte. O

Pd, deste modo, é preferencialmente disposto na camada superior suportado em um suporte.

(6) Teste de purificação de NO<sub>x</sub>

[075] Os catalisadores de purificação de gás de escape dos Exemplos 1 a 6 foram submetidos, após o teste de durabilidade descrito acima, a uma avaliação da capacidade de purificação de NO<sub>x</sub>. De maneira específica, após o teste de durabilidade, o catalisador de purificação de gás de escape foi instalado no sistema de escape de um motor de 4 cilindros em linha; o gás de escape em uma temperatura de entrada de gás de

[Mat. 24]

550°C

(a temperatura de leito de catalisador de

[Mat. 25]

600°C a 630°C

[076] ) foi passado através do catalisador; e o controle pobre em A/F = 15,1 foi realizado seguido pela mudança para o controle rico em A/F 14,1. A quantidade de emissão de NO<sub>x</sub> foi medida em 2 minutos após a mudança para o controle rico em A/F = 14,1. Os resultados são mostrados na Figura 5. A Figura 5 é um gráfico que mostra a relação entre a razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior) e uma quantidade de emissão de NO<sub>x</sub>.

[077] Conforme mostrado na Figura 5, a quantidade de emissão de NO<sub>x</sub> para o catalisador de purificação de gás de escape do Exemplo 5, em que a razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior) foi conduzida a 0,58, aumentou sobre aquelas das outras amostras. Supõe-se aqui que a capacidade de purificação de NO<sub>x</sub> do Rh tenha diminuído devido à ligação entre o Pd e Rh na camada superior. Observada a partir da perspectiva e manutenção de uma alta capacidade de purificação de NO<sub>x</sub> para o Rh, a razão de massa de Pd (camada superior/camada inferi-

or) é, em geral, adequadamente não mais que 0,4 e, de preferência, não mais que 0,32 e, de maneira particularmente preferencial, não mais que 0,25. Observada a partir da perspectiva de satisfazer tanto a capacidade de purificação de NOx como a OSC, a razão de massa de Pd (camada superior/camada inferior) é, em geral, adequadamente pelo menos 0,01 e não mais que 0,4, de preferência, pelo menos 0,06 e não mais que 0,32, mais preferencialmente, pelo menos 0,15 e não mais que 0,35 e, de maneira particularmente preferencial, pelo menos 0,2 e não mais que 0,3.

[078] Os exemplos específicos da presente invenção foram descritos em detalhes acima, porém, esses não são nada além de exemplos e não limitam as reivindicações. A técnica descrita nas reivindicações abrange diversos ajustes e modificações dos exemplos específicos proporcionados como os exemplos acima.

[079] O catalisador de purificação de gás de escape descrito no presente documento pode proporcionar um catalisador de purificação de gás de escape em que a OSC do catalisador como um todo é eficazmente aumentada enquanto uma alta capacidade de purificação de NOx é mantida.

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador de purificação de gás de escape **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende um substrato (10) e uma camada de revestimento de catalisador (30) formada em uma superfície do substrato, em que

a camada de revestimento de catalisador compreende uma estrutura em camadas que tem camadas superiores e inferiores com a camada inferior (50) sendo mais próxima à superfície do substrato e a camada superior (40) sendo relativamente mais distante desse,

a camada de revestimento de catalisador é dotada de Rh e Pd como os catalisadores de metais preciosos,

a camada de revestimento de catalisador é dotada de um material de OSC que tem uma capacidade de armazenamento de oxigênio como um suporte,

o Rh é disposto na camada superior da camada de revestimento de catalisador,

o Pd é disposto tanto na camada superior como na camada inferior da camada de revestimento de catalisador,

o suporte que suporta o Rh na camada superior é feito de um óxido complexo de  $ZrO_2$  que contém  $Y_2O_3$ ,

pelo menos uma porção do Pd na camada superior e na camada inferior é suportado no material de OSC,

uma razão de massa entre o Pd disposto na camada superior e o Pd disposto na camada inferior é pelo menos 0,01 e não superior a 0,4,

cada uma dentre a camada superior e a camada inferior tem uma extremidade a montante com respeito a uma direção de fluxo contínuo do gás de escape,

a extremidade a montante da camada inferior inclui uma região de extensão que se expande além da extremidade a montante da camada superior,



uma camada superior de estágio anterior é disposta em uma porção da superfície da região de extensão da camada inferior, a porção correspondente a 10% a 40% do comprimento total do substrato a partir do montante à jusante no mesmo, e a camada superior de estágio anterior é dotada de um suporte e contém um material de OSC, e Pd é suportado no suporte.

2. Catalisador de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o material de OSC que suporta pelo menos uma porção do Pd na camada superior e na camada inferior é feito de  $\text{CeO}_2$  ou um óxido complexo de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .

3. Catalisador de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a razão de massa entre o Rh e o Pd dispostos na camada superior é 1,25 a 5.

4. Catalisador de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a razão de massa entre o Pd disposto na camada superior e o Pd disposto na camada inferior é 0,06 a 0,32.

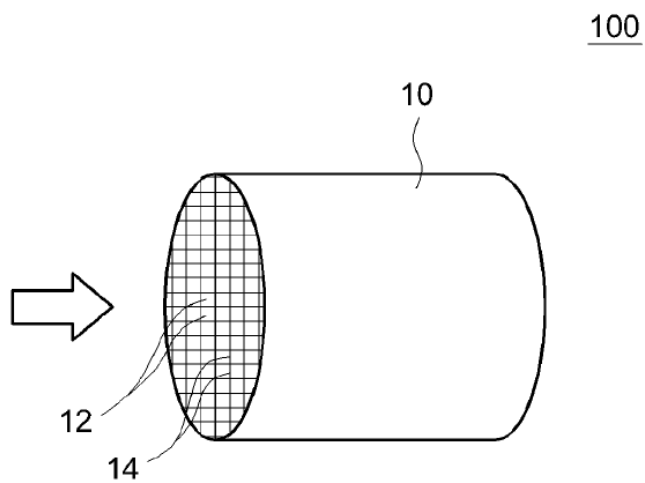
5. Catalisador de purificação de gás de escape, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato que

o suporte que suporta o Rh contém um óxido complexo  $\text{ZrO}_2$  que contém  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , e

o material de OSC que suporta a pelo menos uma porção do Pd contém um óxido complexo  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  que contém  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

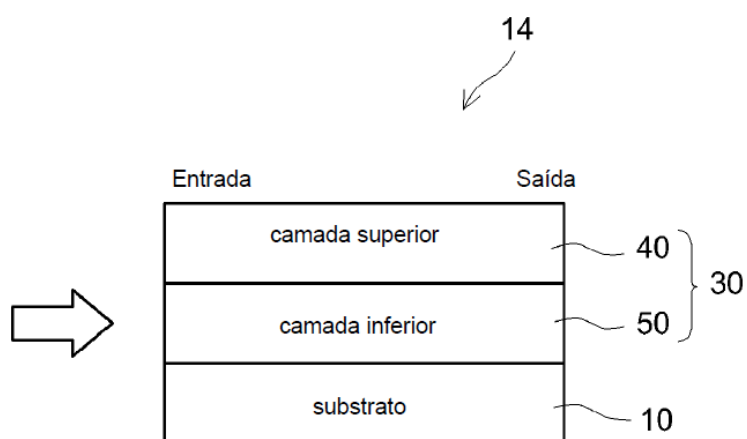
[Fig. 1]

FIG.1



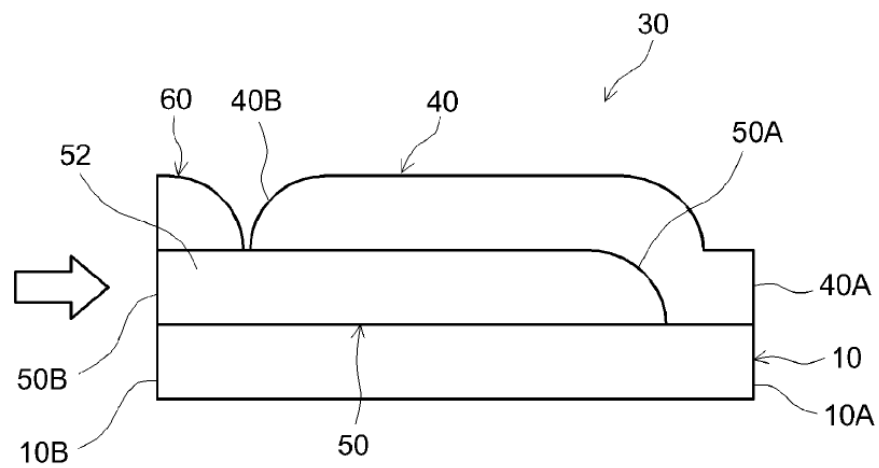
[Fig. 2]

FIG.2



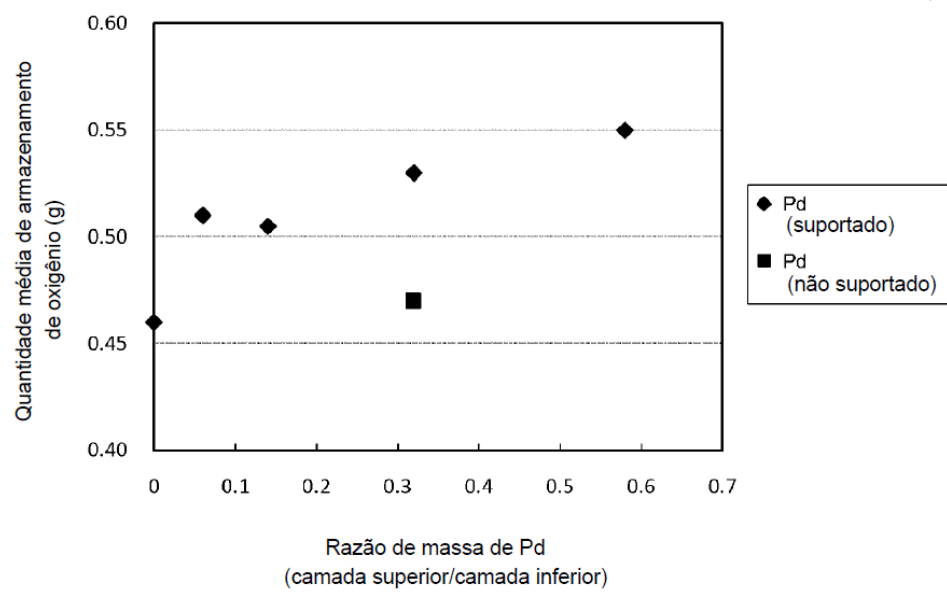
[Fig. 3]

FIG.3



[Fig. 4]

FIG.4



[Fig. 5]

FIG.5

