



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

(21) **PI 1100634-0 A2**

(22) Data de Depósito: 05/01/2011
(43) Data da Publicação: 24/04/2013
(RPI 2207)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 37/08
B01J 37/02
B01J 35/10
B01J 21/04
B01J 23/50

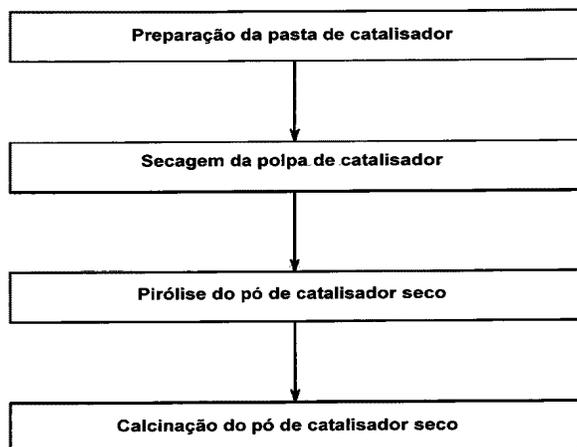
(54) **Título:** PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM PÓ CATALISADOR, PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO E PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO NOX

(30) **Prioridade Unionista:** 06/01/2010 US 12/652,808

(73) **Titular(es):** GENERAL ELECTRIC COMPANY

(72) **Inventor(es):** BENJAMIN HALE WINKLER, DAN HANCU, DANIEL GEORGE NORTON, ELLIOTT WEST SHANKLIN, FREDERIC JOSEPH KLUG, HRISHIKESH KESHAVAN, LARRY NEIL LEWIS, ROBERT JOSEPH LYONS, VENKAT SUBRAMANIAM VENKATARAMANI

(57) **Resumo:** PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM PÓ CATALISADOR, PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO E PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO NOx. A presente invenção refere-se a um processo destinado à produção de um pó catalisador. As etapas do processo incluem preparar uma pasta fluida catalítica, secar, pirolizar e calcinar a pasta fluida catalítica de modo a obter um pó catalisador calcinado. A pasta fluida catalítica compreende um catalisador, um carreador líquido, um agente direcionador, e um substrato catalisador. A pasta fluida catalítica é submetida à secagem de modo a obter um pó catalisador bruto. O pó catalisador bruto é aquecido em uma primeira atmosfera controlada de modo a obter um pó catalisador pirolizado e o pó catalisador pirolizado é calcinado em uma segunda atmosfera controlada de modo a obter um pó catalisador calcinado. Ilustra-se, também, um método de fabricação de uma superfície catalítica e de um conversor catalítico utilizando-se o pó catalisador preparado.



**“PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM PÓ CATALISADOR,
PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO
E PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERSOR
CATALÍTICO NO_x”**

5

ANTECEDENTES

A invenção refere-se geralmente a um processo para fazer um catalisador e particularmente a um processo para a preparação de um pó de catalisador e usando o pó de catalisador em um conversor catalítico.

10 Na redução catalítica seletiva (SCR), a redução de óxido de nitrogênio (NO_x) pode ser feita com amônia ou uréia, co-alimentado no escape conforme estes gases passam por um catalisador sólido.

Alta redução de conversão de NO_x foi relatada para ambas, amônia e SCR uréia. No entanto, abordagens de redução de amônia e uréia exigem infraestrutura para os redutores de abastecimento, e onde a amônia é
15 utilizada pode escorregar passado o catalisador, resultando em emissões de amônia inaceitáveis. Outra tecnologia é de hidrocarbonetos (HC) SCR onde os hidrocarbonetos agem como redutores para a conversão de No_x. Os hidrocarbonetos empregados para o HC-SCR incluem moléculas relativamente pequenas, como o metano, etano, etileno, propano e propileno, assim como os
20 hidrocarbonetos lineares como octano, hexano, etc

A injeção de diesel ou metanol tem sido explorada em alguns dos motores pesados a diesel para complementar o HC no fluxo de escape. Do ponto de vista da infraestrutura, seria vantajoso utilizar um combustível diesel de bordo como fonte de hidrocarbonetos para o HC-SCR. O SCR que usa a
25 injeção de diesel pode incluir os metais catalíticos dispostos em um substrato poroso. A preparação e deposição dos metais catalíticos nestes substratos são tipicamente envolvidos e complexos. A estrutura e / ou a eficácia do substrato catalisador às vezes é comprometida durante este processo, que resulta no

catalisador não funcionar adequadamente, levando a uma redução na eficiência na conversão do catalisador.

Portanto, é desejável ter um método de preparação e processamento de catalisadores que não comprometa a atividade do catalisador durante a redução de Nox. Além disso, é desejável que haja um processo favorável para uma produção em grande escala dos catalisadores e empregá-los nos conversores catalisadores.

BREVE DESCRIÇÃO:

Uma modalidade da presente invenção é um processo para produzir um pó de catalisador. As etapas do processo incluem a preparação de uma pasta de catalisador, e secagem, pirólise e calcinação da pasta de catalisador para a obtenção de um pó de catalisador calcinado. A pasta do catalisador compreende um catalisador, um transportador líquido, um agente de moldagens, e um substrato de catalisador. A pasta do catalisador é seca até obter um pó bruto de catalisador. O pó bruto de catalisador é aquecido em uma primeira atmosfera controlada para obter um pó de catalisador pirolisado e o pó de catalisador pirolisado é calcinado em uma segunda atmosfera controlada para obter um pó de catalisador calcinado.

Outra modalidade da presente invenção é um processo para produzir um pó de catalisador. As etapas do processo incluem a preparação de uma pasta de catalisador, e secagem, pirólise e calcinação da pasta de catalisador para a obtenção de um pó de catalisador calcinado. A pasta de catalisador compreende um catalisador, um transportador líquido, um agente de moldagens, e um substrato de catalisador. A pasta de catalisador é seca até obter um pó bruto de catalisador. O pó bruto de catalisador é aquecido em uma primeira atmosfera controlada para obter um pó de catalisador pirolisado e o pó de catalisador pirolisado é calcinado em uma segunda atmosfera controlada para obter um pó de catalisador calcinado. Uma superfície catalítica é

fabricada compreendendo o catalisador calcinado em pó.

Outra modalidade da presente invenção é um processo para a produção de um conversor catalítico de Nox. As etapas do processo incluem a preparação de uma pasta de catalisador, secagem da pasta de catalisador, 5 pirólise e calcinação da pasta de catalisador para a obtenção de um pó de catalisador calcinado. A pasta de catalisador compreende alumina, prata, um álcool, e um agente de moldagens. A pasta de catalisador é pulverizada seca para obter um pó bruto de catalisador. O pó bruto de catalisador é aquecido em uma atmosfera inerte para obter um pó de catalisador pirolisado e o pó de catalisador pirolisado é calcinado em uma atmosfera controlada de oxigênio 10 para se obter um pó de catalisador calcinado compreendendo uma alumina mesoporosa, modelo em prata (Ag-TA). O pó de catalisador calcinado é misturado com um líquido para formar uma pasta de pó calcinado de catalisador e lavadas sobre um suporte monólito.

15

DESCRIÇÃO SUMÁRIA DOS DESENHOS:

A FIG. 1 é um mapa do processo para a preparação de um pó de catalisador de acordo com uma modalidade da invenção.

A FIG. 2 é um mapa do processo de pirólise do pó bruto de catalisador em uma atmosfera inerte seguida pela oxidação, de acordo com 20 uma modalidade da invenção.

A FIG. 3 é um mapa do processo de pirólise do pó bruto de catalisador a vácuo seguido pela oxidação, de acordo com uma modalidade da invenção.

A FIG. 4 é uma visão conceitual de um forno rotativo, usado para 25 os processos de pirólise e de calcinação, de acordo com uma modalidade da invenção.

A FIG. 5 é um gráfico comparando as atividades de conversão de NOx de 3% e 6% pó de catalisador calcinado adicionado com prata, preparado

em um lote de grande escala contra um lote em escala de laboratório, de acordo com um exemplo da invenção.

5 A FIG. 6 é um gráfico comparando as atividades de conversão de NOx de 3% pó de catalisador calcinado adicionado com prata, preparado com e sem se submeter os pós à extração de etanol, de acordo com um exemplo da invenção.

A FIG. 7 é um gráfico que compara as atividades de conversão de NOx de pó de catalisador calcinado submetido a diferentes condições de aquecimento durante a pirólise, de acordo com um exemplo da invenção.

10 A FIG. 8 é um gráfico comparando as atividades de conversão de NOx de pó de catalisador calcinado submetido a diferentes condições de aquecimento durante a calcinação, de acordo com um exemplo da invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

15 Os métodos descritos aqui incluem modalidades que se relacionam a um método de produção de pó de catalisador e um método de utilizar o pó de catalisador na formação de um conversor catalítico. O pó de catalisador é processado de maneira que reduz o tamanho das partículas do pó de catalisador sem moagem excessiva e sem reduzir, degradar ou alterar substancialmente sua atividade catalítica. O método para produzir o pó de catalisador pode ser escalável para produzir quantidades comercialmente viáveis do pó. Geralmente é descrito um catalisador de redução de NOx e sistema de redução de NOx para a redução de NOx no gás de escape descarregado de um dispositivo de combustão. Dispositivos de combustão adequados podem incluir os fornos ou motores, como motores de combustão interna e motores com turbinas a gás.

25

Na seguinte especificação e nas reivindicações que se seguem, as formas singulares "a", "um" e "uma" incluem referências no plural a menos que o contexto claramente indique o contrário.

Conforme utilizado aqui, sem outros qualificativos, "mesoporosos" refere-se a um material contendo poros com diâmetros na faixa de cerca de 2 nanômetros para 50 nanômetros. Um catalisador é uma substância que pode causar uma mudança na taxa de uma reação química, sem que ele próprio seja consumido na reação. Uma pasta é uma mistura de partículas líquidas e finamente divididas. Uma "sol" é uma solução coloidal. Um pó é uma substância finamente dividida incluindo partículas sólidas. A modelagem refere-se a uma padronização controlada, "modelado" refere-se ao controle determinado de um padrão imposto e pode incluir a automontagem molecular.

Um monólito pode ser um bloco cerâmico com um número de canais, e pode ser feito por extrusão de, por exemplo, argila, ligantes e aditivos que são colocados através de uma matriz para criar uma estrutura. Aproximando a linguagem, como aqui utilizado em toda a especificação e reivindicações, podem ser aplicadas para modificar qualquer representação quantitativa permissível que pode variar sem que daí resulte em uma alteração da função básica em que se relaciona.

Assim, um valor modificado por um termo como "sobre" não deve ser limitado ao valor exato especificado. Em alguns casos, a linguagem de aproximação pode corresponder à precisão de um instrumento para medir o valor, ou para níveis comumente aceitos de variação do processo. Da mesma forma, "livre" pode ser utilizado em combinação com um termo, e pode incluir um número irreal, ou traços de quantidade, enquanto continuam a ser considerado livre do termo modificado. "Em grande escala", como aqui utilizado significa um tamanho de lote superior à cerca de 2 kg de pó.

Síntese em larga escala de pó de catalisador de NOx e a utilização do pó de catalisador preparado para fazer um conversor catalisador em um grande motor apresenta múltiplos desafios. Normalmente, as quantidades de pó de catalisador preparado em processos de laboratório são

de apenas alguns gramas, enquanto que os testes e o uso em motores grandes requerem pelo menos alguns quilos de pó de catalisador. No processo de síntese de laboratório, uma pasta pode ser rapidamente filtrada e seca em etapas simples, enquanto que a etapa de filtração extremamente lenta é difícil de conseguir e consome tempo em grande escala. A pirólise e calcinação do pó de catalisador seca podem ser realizadas em um único lote em pequenos fornos e fornalhas para trabalhar em escala de laboratório, enquanto processos de tratamento térmico eficientes testados e qualificados são necessários para uma pirólise e calcinação em larga escala do pó de catalisador.

10 O pó de catalisador calcinado precisa ser submetido a um processo bem estruturado e deve ser incorporado na fabricação de grandes catalisadores. As diferentes modalidades da presente invenção fornecem etapas de processamento de um grande lote de pó de catalisador, mantendo as características de reatividade dos pós catalisadores.

15 Para a facilidade de descrição, o processo de preparação do pó de catalisador é descrito aqui pela especificação com o exemplo de alumina modelo mesoporosa e prata(Ag-TA) com o uso de álcool isopropílico e tensoativo TRITON X114TM. No entanto, o pedido não está em nenhuma forma limitado no âmbito da utilização de apenas estes materiais na produção de pós catalisadores.

20 Um processo para preparar o pó de catalisador, de acordo com uma modalidade, é ilustrado no mapa de processo da FIG. 1. O processo inclui a preparação de uma pasta de catalisador, a secagem da pasta de catalisador, pirólise do pó de catalisador seco e então calcinando o pó de catalisador pirolisado para obter um pó de catalisador calcinado final. A pasta de catalisador inclui um substrato catalisador, um transportador líquido, um agente de moldagens, e um catalisador.

Entre os materiais adequados para o substrato catalisador podem

incluir os materiais cerâmicos. Em uma modalidade, o substrato catalisador inclui materiais de óxido. Em uma modalidade, o substrato catalisador inclui alumina, zircônio, sílica, zeólitas, ou quaisquer misturas contendo estes elementos.

5 As propriedades desejadas do substrato catalisador incluem, por exemplo, um tamanho de partícula relativamente pequena e grande área de superfície. Em uma modalidade, o pó do substrato catalisador tem um diâmetro médio menor que cerca de 100 micrômetros. Em uma modalidade, o diâmetro médio é inferior à cerca de 100 micrômetros. Em uma modalidade adicional, o

10 diâmetro médio é de cerca de 1 micrômetro para cerca de 10 micrômetros. Os pós do substrato catalisador podem ter uma superfície maior do que cerca de 100 m²/grama. Em uma modalidade, a superfície do pó do do substrato catalisador é maior do que cerca de 200 m²/grama. Em uma modalidade, a área está em uma faixa de cerca de 200 m²/grama para cerca de 500 m²/grama e, em outra modalidade, de cerca de 300 m²/grama para cerca de 600

15 m²/grama.

Transportadores líquidos apropriados incluem água e álcoois de cadeia curta. Álcoois apropriados de cadeia curta incluem um ou mais metanol, etanol, hexanol, isopropanol (IPA), 1-butanol, 2-butanol, iso-butanol, t-butanol, e

20 assim por diante: Em uma modalidade, o transportador líquido é água. Em outra modalidade, o transportador líquido é IPA.

Agentes modelos facilitam a produção de substratos catalisadores contendo formas direcionalmente alinhadas. A pasta de catalisador geralmente contém um agente de moldagens em um montante de cerca de 0,1 a cerca de

25 10% em peso, com base no peso da pasta de catalisador. Em uma modalidade, a pasta de catalisador compreende o agente de moldagem em uma faixa de cerca de 3 a cerca de 7% em peso. Um agente de moldagem exemplar é etoxilato octilfenol, disponível comercialmente como TRITON X-114 ®.

Catalisadores adequados incluem um ou mais de gálio, índio, ródio, paládio, rutênio e irídio. Outros catalisadores adequados incluem elementos de metal de transição. Catalisadores adequados também incluem um ou mais de platina, ouro e prata. Em uma modalidade particular, o catalisador é substancialmente 100% prata.

De acordo com uma modalidade, um processo típico de preparação em grande escala de pó de catalisador Ag-TA inicia com a adição de transportador líquido com etilaceto acetato em um reator e que mexe o conteúdo. Uma quantidade proporcional de um composto orgânico do substrato catalisador pretendido pode ser adicionado ao conteúdo inicial em um reator, junto com quantidades variadas de agentes de moldagens e compostos catalisadores.

O reator pode ser aquecido em refluxo por um período de tempo fixo. Após o refluxo, uma suspensão de partículas no veículo líquido será obtido. Em uma modalidade, esta suspensão é considerada como uma pasta de catalisador. Dependendo no transportador inicial líquido usado, esta pasta pode ser aquosa ou não aquosa. Em uma modalidade, onde a pasta não aquosa está presente, mas é desejável usar uma pasta aquosa para as etapas adicionais de processamento, a suspensão no reator pode ser formada como uma mistura azeotrópica por adição lenta de água. O sistema pode ser aquecido para remover alguns dos líquidos não aquosos pela destilação, produzindo uma pasta de catalisador de base aquosa.

No que diz respeito à secagem da pasta de catalisador para formar um pó, a pasta pode ser secada de forma que controle e reduza o tamanho das partículas do substrato catalisador suficientemente para uso posterior. Além disso, uma técnica de secagem pode preservar ou manter a estrutura de poros do substrato catalisador e a eficácia do catalisador. A estrutura de poros preservada do substrato catalisador pode ser uma estrutura

mesoporosa ou microporosa.

Em uma modalidade, a estrutura de poros é moldada ou controlada para ter um padrão, tamanho / volume e distribuição definida. Em uma modalidade, a secagem por pulverização é utilizada para gerar o pó de catalisador seco da pasta de catalisador. A secagem por pulverização pode ser usada para secar a pasta aquosa ou alcoólica ou suspensões. Conforme divulgado anteriormente, em uma modalidade, a água pode ser adicionada à pasta em uma quantidade necessária para remover todo o líquido não aquoso das pastas e para obter uma suspensão aquosa final de partículas na água com uma porcentagem alvo desejada de sólidos. Esta pasta final aquosa catalisadora é usada para secagem com pulverizadora de uma modalidade. Em uma outra modalidade um líquido não aquoso é usado diretamente para a secagem por pulverização.

Em uma modalidade ainda mais exemplar, uma pasta de catalisador, compreendendo álcool como transportador, é usada para secagem por pulverização. Em uma modalidade, a pasta de catalisador é pulverizada a seco para gerar um pó seco catalisador com um tamanho de partícula, suficientemente pequeno, para ser usado para formar o pó de catalisador. A secagem por pulverização pode produzir partículas com $D_{90} < 14$ microns (90% das partículas têm um diâmetro 14 microns). Em uma modalidade, as partículas produzidas por secagem por pulverização tem $D_{90} < 14$ microns. Ao variar a composição da pasta e os parâmetros de secagem, é possível obter partículas com D_{90} tão baixas como 3 microns.

O pó de catalisador seco contém água absorvida, TRITON X-114, assim como alguns hidrocarbonetos a partir da etapa de síntese da pasta. Todos esses materiais estranhos são geralmente substancialmente removidos do pó antes do uso. Este processo é então denominado "des-tritonização" ou pirólise. Um tratamento térmico simples no ar para a des-tritonização pode ser

indesejável por várias razões. Por exemplo, a combustão rápida do TRITON X-114 e / ou hidrocarbonetos podem causar pontos quentes no catalisador, resultando na desativação do catalisador. Portanto, é desejável tratar termicamente os pós secos catalisadores em uma atmosfera controlada.

5 Uma atmosfera, como aqui utilizado, é um ambiente envolvente e que entra em contato com o pó. Em uma modalidade, uma atmosfera controlada pode ser uma primeira atmosfera controlada onde o teor de oxigênio é controlado de modo que a primeira atmosfera controlada seja inerte em relação aos materiais sendo processados. Como usado aqui, "inertes", significa
10 sem reação química entre os materiais que estão sendo processados e a atmosfera durante o processamento. O teor de oxigênio nesta primeira atmosfera controlada é inferior à cerca de 0,5% em mol. A primeira atmosfera controlada também pode ser um vácuo. O vácuo é aqui definido como um ambiente onde a pressão total é inferior à 20 torr. Em uma modalidade, uma
15 atmosfera controlada pode ser um segundo ambiente controlado onde a atmosfera é uma atmosfera de oxigênio controlado, geralmente maior na concentração de oxigênio do que a primeira atmosfera controlada. Em uma modalidade, a concentração de oxigênio na segunda atmosfera controlada é maior do que cerca de 1 mol% do conteúdo total de gás. Em uma outra
20 modalidade, a concentração de oxigênio na segunda atmosfera controlada é maior do que cerca de 5% em mol. Em uma outra modalidade, a concentração de oxigênio na segunda atmosfera controlada é maior do que cerca de 10% em mol. Em uma modalidade exemplar, a segunda atmosfera controlada é o ar. Um ambiente rico em oxigênio também pode ser usado como a segunda
25 atmosfera controlada em algumas modalidades. O limite máximo de teor de oxigênio pode ser definido por questões práticas de processamento, como custo ou questões de saúde e segurança, que podem variar de caso para caso, mas são bem compreendidos por um elemento versado na técnica.

Normalmente, a des-tritonização compreende pelo menos duas etapas do tratamento de temperatura na primeira atmosfera controlada. A primeira etapa de tratamento térmico é uma etapa de desidratação a uma temperatura inferior à cerca de 150° C e, normalmente, resulta em um pó de catalisador desidratado, enquanto que a segunda etapa do tratamento de temperatura normalmente resulta em um pó de catalisador pirolisado. Os pós des-tritonizados e pirolisados podem ser calcinados a uma temperatura de calcinação com a exposição à segunda atmosfera controlada. A des-tritonização pode ser alcançada de duas maneiras diferentes. A FIG.2 e FIG. 3 detalham as etapas do processo das duas formas de pirólise do pó de catalisador seco.

A temperatura do pó de catalisador seco pode ser aumentada lentamente na primeira atmosfera até cerca de 150 ° C, conforme ilustrado na FIG. 2, a fim de remover a água. Em uma modalidade, a primeira atmosfera utilizada para des-tritonização é nitrogênio. Em outra modalidade, a primeira atmosfera pode ser de argônio. Normalmente, esse aumento, ou "rampa", pode ocorrer muito lentamente e pode incluir um ou mais "pontos de molho" (pontos no processo onde a temperatura é mantida constante temporariamente), conforme determinado para o aumento de propriedade do pó de catalisador final. O tempo necessário para a rampa e "molho" varia com a geometria da transferência de pó e massa do TRITON X-114 através do volume do pó. A temperatura do pó pode ser aumentada e mantida a temperaturas inferiores a 700° C por um tempo adequado para a pirólise de quaisquer hidrocarbonetos. Em uma modalidade, esta temperatura realizada é inferior à 600° C. Em uma modalidade adicional, a temperatura realizada é de cerca de 550 ° C. Este tratamento de calor resulta em uma alumina mesoporosa em pó moldada em prata , contendo carbono, (Ag-TA) aqui referida como pó de catalisador pirolisado.

Em outra modalidade, o processo pode ser realizado a vácuo, conforme ilustrado na FIG. 3. Nesta modalidade, a temperatura do pó é aumentada da temperatura ambiente para uma temperatura inferior à cerca de 700° C em um estado estacionário. Em uma modalidade, a temperatura é
5 aumentada a vácuo, até cerca de 500 ° C a uma taxa de 1 ° C / min. Este tratamento de pó de catalisador seco também resulta em pó de catalisador pirolisado.

O pó de catalisador pirolisado resultante é então resfriado até uma temperatura suficiente para inibir a oxidação do carbono. Em uma
10 modalidade, a temperatura é inferior à 100° C. Em uma modalidade adicional, o pó é resfriado a uma temperatura acerca da temperatura ambiente. No estado de refrigeração, o pó de catalisador pirolisado pode ser exposto à segunda atmosfera controlada. Em uma modalidade, a segunda atmosfera controlada tem uma concentração de oxigênio maior que cerca de 5 mol%. A temperatura
15 do pó de catalisador pirolisado pode ser aumentada na segunda atmosfera controlada a uma temperatura superior à cerca de 500° C. Em uma modalidade, a temperatura utilizada para a pirólise é inferior à cerca de 700° C. Em uma modalidade, a temperatura é inferior à cerca de 600° C. Em uma modalidade, esta temperatura é de cerca de 550 ° C. Em uma modalidade, uma vez que o
20 pó chegou a uma temperatura de calcinação desejada, uma troca gradual ao longo de uma atmosfera de ar pode ser introduzida.

O pó pode ser mantido à temperatura de calcinação por um tempo suficiente para oxidar todo ou substancialmente todo o carbono no pó. Desta vez, será dependente da espessura da camada catalisadora e da taxa de
25 transferência de massa de oxigênio. Uma camada fluidizada normalmente oxida mais rápido do que uma camada estagnada. Em algumas modalidades, a calcinação é realizada por até cerca de 48 horas e, geralmente, mais do que cerca de 10 minutos. Outras faixas de tempo adequadas, dependendo

novamente na temperatura selecionada, o desenho da camada reatora, e outras variáveis, incluem uma das seguintes características: de cerca de 10 minutos para cerca de 30 minutos, de cerca de 30 minutos para cerca de uma hora, de cerca de uma hora para cerca de 10 horas, de cerca de 10 horas para
5 cerca de 24 horas, e de cerca de 24 horas para 48 horas.

Uma vez que o carbono foi oxidado, o pó pode ser resfriado, e o material resultante é aqui referido como pó de catalisador calcinado ou em alternativa "pó de catalisador". Em uma modalidade, o pó de catalisador é Ag-TA.

10 As etapas do processo descritas nos parágrafos acima permitem a preparação de uma grande quantidade de pó de catalisador. Em uma modalidade, o pó de catalisador que pode ser preparado usando o processo acima descrito é mais do que 5 kg / batch. Em outra modalidade, mais do que cerca de 10 kg por lote de pó de catalisador pode ser preparado. Em uma
15 modalidade adicional, um único lote pode preparar mais do que cerca de 50 kg de pó de catalisador.

As propriedades desejadas do pó catalisador inclui, entre outros, o tamanho da partícula, morfologia, atividade, e porosidade do catalisador. O pó contém partículas tendo um diâmetro médio menor que cerca de 100
20 micrômetros. Em algumas modalidades, as partículas de pó de catalisador tem uma média inferior à cerca de 50 micrômetros, em certas modalidades, a mediana é menor do que cerca de 25 micrômetros. Em uma modalidade, o pó de catalisador tem partículas com uma média na faixa de cerca de 10 a cerca de 25 micrômetros. Em uma modalidade específica, a média está na faixa de
25 cerca de 1 a 10 micrômetros. Em ainda outra modalidade, a média é inferior à 1 micrômetro.

O pó de catalisador pode ter uma superfície maior do que cerca de 100 m²/grama. Em uma modalidade, a área de superfície do pó de

catalisador calcinado é maior do que cerca de $200\text{m}^2/\text{grama}$. Em uma modalidade, a área de superfície está em uma faixa de cerca de $200\text{ m}^2/\text{grama}$ para cerca de $500\text{ m}^2/\text{grama}$. Em algumas modalidades, a superfície está na faixa de cerca de $300\text{ m}^2/\text{grama}$ para cerca de $600\text{ m}^2/\text{grama}$. Em uma modalidade exemplar, o catalisador em pó tem uma superfície que está em um intervalo de cerca de $300\text{ m}^2/\text{grama}$ para cerca de $500\text{ m}^2/\text{grama}$.

O pó do catalisador pode ter arranjado periodicamente poros moldados de dimensões determinadas.

As dimensões podem incluir diâmetro dos poros, grau de curvatura, uniformidade da superfície interna, e assim por diante. O diâmetro médio dos poros, em algumas modalidades, é maior do que cerca de 2 nm . O diâmetro médio dos poros, em uma modalidade, é inferior à cerca de 100 nm . Em algumas modalidades, o diâmetro médio dos poros está em um intervalo de cerca de 2 nm a cerca de 20 nm . Em outra modalidade, o diâmetro é de cerca de 20 nm para 60 nm e ainda outra modalidade, o diâmetro é de cerca de 60 nm a cerca de 100 nm . Os poros em algumas modalidades têm uma periodicidade maior do que cerca de 50Å . Os poros em algumas modalidades têm uma periodicidade inferior à cerca de 150 Å . Em uma modalidade, os poros têm uma periodicidade na faixa de cerca de 50 Å para cerca de 100 Å . Em outra modalidade, os poros têm uma periodicidade na faixa de cerca de 100 Å para cerca de 150 Å .

Em uma modalidade, o pó de catalisador pode ser incluído na fabricação de uma superfície catalítica. Em uma modalidade, o pó de catalisador pode ser moldado e formado como uma superfície do catalisador. Em outra modalidade, uma suspensão de pó de catalisador em um meio líquido pode ser formado e contatado com um suporte de catalisador para formar um catalisador.

Um suporte catalisador pode ser de qualquer forma, incluindo

espumas, monólitos, e favos de mel. Entre os materiais adequados para o suporte de catalisador cerâmica e os metal estão incluídos.

Exemplos incluem óxidos de cerâmica, tais como alumina, sílica, compostos titanato, assim como óxidos refratários, cordierita, mulita, e zeólita.

- 5 Outros exemplos incluem carbonetos de metal e nitretos de metal. O carbono pode ser útil em algumas modalidades. Em modalidades específicas, o apoio catalisador inclui carboneto de silício, sílica fundida, carvão ativado, ou titanato de alumínio.

10 Zeólita, como aqui utilizado, inclui aluminossilicatos hidratados, como analcima, cabazita, heulandite, filipsita, natrolite e estilbita estellerita. Mulita, como aqui utilizado, é uma forma de silicato de alumínio. Em outra modalidade exemplar, o apoio de catalisador adequado inclui formas de metal.

15 Em uma modalidade, a pasta do pó de catalisador é lavado em um suporte de catalisador, como um monólito. Em uma modalidade da invenção, o suporte de catalisador é um monólito, incluindo cordierita. O washcoat aplicados podem ser secos, sinterizados e usados para reduzir o teor de emissões, como Nox.

20 Em uma modalidade, um método de usar a dita composição do catalisador, inclui a introdução de um fluxo de gás em uma câmara com uma composição compreendendo um substrato moldado de óxido metálico tendo uma pluralidade de poros e um material de catalisador compreendendo prata. A prata pode estar presente em um montante de pelo menos cerca de 0,5 % em peso com base no peso total do substrato. Em uma modalidade, a prata está presente em uma quantidade superior a 3% em peso com base no peso total
25 do substrato. Em uma modalidade, a quantidade de prata presente é de cerca de 6% em peso do substrato de catalisador. O óxido de nitrogênio presente no fluxo de gás pode ser reduzido a uma temperatura de cerca de 250° C ou superior. Em uma modalidade, a redução ocorre em uma faixa de temperatura

de cerca de 250° C a cerca de 350° C. Em outra modalidade, a temperatura está na faixa de cerca de 350° C para cerca de 500° C. Em outra modalidade específica a temperatura está na faixa de cerca de 500° C para cerca de 600° C. Em uma modalidade exemplar, o óxido de nitrogênio presente no fluxo de gás pode ser reduzido a uma temperatura de menos de cerca de 350° C na câmara.

EXEMPLO

O exemplo a seguir ilustra detalhes exemplares incorporados no preparo, secagem, pirólise e calcinação de pó de catalisador Ag-TA, de acordo com modalidades diferentes da invenção.

SÍNTESE EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Um processo exemplar para a formação de óxido de metal de prata moldado inclui o seguinte. Um frasco de 5 litros, 3 de pescoço equipado com um agitador mecânico, um condensador de refluxo, e um funil de adição foi carregado de Triton X114 (68,7g, 0,16 mol) e etilacetoacetate (13,2g, 0,1 mol) em 250 ml de 2-propanol. Uma quantidade de Al (O^{seg} Bu) 3 (249,8g, 1,02mol) dissolvida ou suspensa em 1 litro de 2-propanol foi adicionada ao balão. O conteúdo foi agitado por 30 minutos. Uma quantidade de nitrato de prata (AgNO₃) Foi dissolvida em água (37 ml, 2,06 mol). A solução de nitrato de prata foi utilizada conforme está descrito abaixo. A quantidade de AgNO₃ (5,383g, 0,0317mol) para o produto de catalisador 1, resulta em 6 por cento da composição do catalisador de alumina moldada com prata e a quantidade de AgNO₃ (2,6 g, 0,0158 mol) para o produto catalisador 2, os resultados em 3 por cento de composição de catalisador de alumina moldada com prata. A solução de nitrato de prata foi combinada com 500 ml de 2-propanol e foi encarregada para uma funil adicional. O conteúdo do funil adicional foi adicionado a um frasco de 5 litros ao longo de 75 minutos. A solução agitada ficou em refluxo por 24 horas.

Após o resfriamento, o conteúdo foi filtrado e lavado com cerca de 250 ml de etanol, para obtenção de uma massa semi-seca. A massa semi-seca foi extraída com etanol em um aparelho soxhlet por 24 horas. A extração do etanol foi utilizada para remover resíduos orgânicos na massa semi-seca. Em um procedimento típico de extração de etanol, um pó seco foi adicionado a um cone de extração de soxhlet e o cone foi colocado em um aparelho de soxhlet em cima de um frasco carregado com etanol. O etanol foi aquecido a refluxo. A extração envolve descarga do etanol através do sólido, removendo orgânicos solúveis em etanol, incluindo Triton X114 residual e etilaceto acetato. O produto obtido foi seco em estufa a vácuo a 30 mmHg por 24 horas para se obter um sólido. O sólido marrom obtido foi condensado, pirolisado sob atmosfera de nitrogênio em um forno tubular a 550° C a uma taxa de aquecimento de 2° C / min para obter um produto de reação, mantido a 550° C durante 1 hora, resfriado a temperatura ambiente e calcinado em um fluxo de ar a 550° C por 5 horas para se obter os produtos de catalisador 1 e 2.

SÍNTESE EM GRANDE ESCALA

Um reator de aço revestido em vidro de 100 galões de capacidade, equipado com circulação ar quente de óleo quente, retratamento de agitador de curva, defletor com sonda termopar, transferência de nitrogênio, e condensador de refluxo / destilação com uma manta de nitrogênio foi utilizada para este experimento. O reator foi carregado com cerca de 60,5 kg (130g/mol) etilaceto acetato e cerca de 2,6 kg de Triton-X114 (426 g / mol), agitando a 95 RPM sob o cobertor de nitrogênio. Cerca de 15 kg de alumínio sec-butóxido (246 g / mol) foi adicionado ao reator, sob agitação contínua.

O conteúdo do reator foi agitado por cerca de 30 a 45 minutos. Uma solução de nitrato de prata preparada pela dissolução de aproximadamente 0,331 kg de nitrato de prata (170g/mol) em cerca de 2,2 kg

de água DI, juntamente com cerca de 20,5 kg de IPA foi homogeneizada em um recipiente separado e adicionada lentamente ao reator através de uma bomba peristáltica para obter um produto 3, com cerca de 6 mol% de prata com base em mols de alumina teóricos.

5 Durante a transferência da solução de prata homogeneizada / água / IPA para o reator, a mistura de reação lenta tornou-se turva e espessa. A mistura foi agitada por 3 horas em $\sim 30^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, o ar aquecido do óleo quente foi aplicado para delicadamente fazer o refluxo da mistura por 24 horas ($\sim 80^{\circ}\text{C}$). O conteúdo do reator esfriou ligeiramente e cerca de 75 kg de
10 água DI foi adicionada para iniciar o processo de destilação de solventes azeótropos. A velocidade do agitador foi aumentada para 115 RPM e uma transferência ligeira de nitrogênio do espaço de vapor do reator através do condensador foi iniciada. A mistura foi reaquecida para destilar água / azeótropo IPA para afetar a remoção do IPA e sec-butanol. A velocidade do
15 agitador foi ajustada ocasionalmente, para minimizar respingos excessivos conforme o nível de pasta caía durante o processo de troca. O destilado foi coletado em um tambor tarado. A remoção do azeótropo continuou com a adição ocasional de cerca de 4 a 12 kg de água DI até a ausência de álcool no destilado foi verificada. A temperatura principal neste momento foi constante e,
20 cerca de 97°C . A pasta marrom foi resfriada à temperatura ambiente e recolhida em um tambor galão de polietileno 55 tarado. O tambor foi colocado em um rolo de tambor e rolou por mais de duas horas antes do processamento.

Antes da etapa secagem por pulverização começar, um teste de
25 secagem em escala de laboratório foi realizado em um forno para determinar a temperatura de saída de processamento. A temperatura e aparência foram registradas ao longo do tempo. A temperatura de secagem inicial foi selecionada com base em experiências anteriores com secagem de materiais de alimentação à base de solventes.

O teste de secagem mostrou que a temperatura de entrada de processamento variou de cerca de 250° C a 300° C e a temperatura de saída pode variar de 100° C a 180° C.

5 Em uma variação do procedimento no exemplo acima, a pasta alcoólica foi submetida a secagem sem a etapa de destilação azeotrópica. A temperatura de entrada de processamento para os experimentos variou de cerca de 110° C a 150° C e temperatura de saída pode variar de 60° C a 100° C.

10 Durante as corridas de secagem, o tambor foi colocado em uma escala de modo que o peso do material bombeado ao longo do tempo pudesse ser gravado. Um total de 8 kg de material foi coletado após a etapa de secagem.

15 Um produto 4 com carregamento de prata de 3% foi preparado utilizando o processo explicado acima, usando a quantidade necessária de solução de nitrato de prata. A extração de etanol pode ser introduzida em diferentes pontos da preparação do pó antes de submeter o pó a calcinação. No presente conjunto de exemplos, produto 5 foi formado submetendo-se a pulverização de produtos de pó seco 3 a extração de etanol antes da calcinação, o produto 6 foi formado sujeitando a pulverização a seco pó do produto 4 para a extração de etanol antes da calcinação, e o produto 7 foi formado submetendo o pó sintetizado do produto 4 para a extração de etanol antes da secagem e calcinação.

25 Em um experimento, o pó seco do produto 3 foi dividido em dois grupos e submetidos a tratamento térmico separadamente. Uma primeira parte foi tratada pelo calor de um forno a vácuo em um nível a vácuo de cerca de 0,2 torr. A temperatura foi elevada para cerca de 520° C com uma taxa de aproximadamente 1° C / minuto e mantida por cerca de duas horas. Os pós pirolisados foram resfriados à temperatura ambiente a uma taxa de cerca de

5°C / minuto, resultando em um pó preto de carvão vegetal. Estes pós foram calcinados no ar por tratamento de calor dos pós, a uma taxa de cerca de 5° C / minuto a uma temperatura de cerca de 600° C. Ao ser resfriado a temperatura ambiente, um pó branco do pó de catalisador calcinado foi obtido.

5 Uma segunda parte do pó seco foi submetida a pirólise em forno de tubo 50 mostrado na FIG. 4. Os pós foram tratados a calor em atmosfera de nitrogênio dentro de um tubo de aquecimento 60. Os pós foram aquecidos a uma taxa de cerca de 3° C / min e desidratados a uma temperatura de cerca de 150° C, mantendo a temperatura constante durante uma hora. A temperatura dos pós dentro do forno de tubo foi aumentado para cerca de 550° C em uma
10 atmosfera de nitrogênio a uma taxa de cerca de 3° C / minuto. Os pós foram resfriados para abaixo de 100° C e a atmosfera foi alterada para cerca de 9% de oxigênio. Os pós na atmosfera de 5% de oxigênio foram calcinados pelo aquecimento a cerca de 600° C. A atmosfera foi alterada para o ar e resfriada à
15 temperatura ambiente. Um pó branco do pó de catalisador calcinado foi obtido.

As amostras do material foram coletadas após o término do tratamento térmico. Ao final de cada série, o material foi retirado do coletor, pesado e colocado em uma bolsa lacrada. Os pós catalisadores calcinados foram medidos tendo um D_{90} de cerca de 4,3 micrômetros e uma área
20 superficial BET de cerca de 293 m²/g para as amostras coletadas a partir do produto 3.

A Figura compara a atividade de conversão NOx para os pós de produtos 1, 2, 5, e 6 em uma faixa de temperatura de 325°C a cerca de 375°C. Tanto em uma adição de 3% de prata como uma adição de 6% de prata, as
25 curvas da atividade de conversão NOx em escala laboratorial 72, 74 são semelhantes às curvas da atividade de conversão NOx em escala laboratorial 76, 78, respectivamente, nas faixas de temperaturas medidas. Isto demonstra a aplicabilidade das variações de síntese e processo adaptadas para um lote em

grande escala sem reduzir substancialmente as atividades de conversão NOx desejadas dos pós calcinados em comparação com os lotes em escala laboratorial. A comparação das curvas de atividade NOx dos pós catalisadores com adição de prata a 6% da escala laboratorial 72 (produto 1) e da grande
5 escala 76 (produto 5) com aquelas do pó catalisador com adição de prata a 3% da escala laboratorial 74 (produto 2) e da grande escala 78 (produto 6) mostra que o catalisador de prata a 3% apresentou uma atividade NOx melhor nas faixas de temperatura medidas do que os pós catalisadores com adição de prata a 6%.

10 A Figura 6 comparar as atividades de conversão NOx para os pós de produtos 2, 4, 7, e 6 em uma faixa de temperatura de 325°C a cerca de 375°C. A figura mostra que a curva de atividade de conversão NOx 84 (produto
4) do lote em grande escala sem extração de etanol apresentou um ponto de partida superior em uma temperatura de 325°C e a atividade de conversão NOx
15 reduziu à medida que a temperatura da medição aumentou. As curvas de atividade de conversão NOx 82, 86, 88 dos produtos (2, 7, 6) submetidos à extração de etanol em diferentes pontos durante a preparação ou processamento apresentaram atividades de conversão NOx mais estáveis ao longo da faixa de temperatura medida neste experimento, independentemente
20 do tamanho do lote da síntese e processamento.

Um lote maior que a síntese em grande escala descrita nos exemplos anteriores também foi produzido através de procedimentos semelhantes conforme descrito nos exemplos anteriores de modo a formar um
25 produto 8. O produto 8 foi produzido aumentando-se o tamanho de lote do produto 3 em cerca de 20%; o que resultou em pós calcinados de cerca de 10kg sem uma diferença substancial no tamanho de partícula e na área superficial BET comparados ao produto 3.

Os experimentos também foram realizados variando-se as

condições de pirólise e calcinação. Por exemplo, a taxa de aquecimento e a temperatura máxima dos tratamentos térmicos variaram para as condições de pirólise e calcinação e comparadas ao documento em relação ao efeito dessas variações.

5 A Figura 7 mostra uma comparação das atividades de conversão NOx normalizadas de um produto de pós catalisadores calcinados em um lote de grande escala e pirolizados em diferentes condições de aquecimento versus a temperatura da medição. As barras na Figura 7 comparam os pós pirolizados em temperaturas de 550°C, 600°C, e 650°C e os pós pirolizados em diferentes
10 taxas de aquecimento, tais como 12,2°C/min e 24,4°C/min. A atividade de conversão NOx normalizada mostra que, enquanto se observou uma redução genérica pequena à medida que a temperatura de medição aumenta, não se observaram alterações significativas para os pós submetidos a diferentes condições de aquecimento durante a pirólise.

15 A Figura 8 mostra uma comparação das atividades de conversão NOx normalizadas de um produto de pó catalisador calcinado em um lote de grande escala e calcinado em diferentes temperaturas de aquecimento versus a temperatura da medição. As barras na Figura 8 comparam os pós calcinados em temperaturas de 550°C, 600°C, e 650°C em uma taxa de aquecimento de
20 12,2°C/min. De modo semelhante à observação anterior sobre os pós catalisadores pirolizados em diferentes condições de aquecimento, a atividade de conversão NOx normalizada da Figura 8 mostra que, enquanto se observou uma redução genérica pequena à medida que a temperatura da medição aumenta, observaram-se alterações significativas para os pós submetidos a
25 diferentes condições de aquecimento durante a calcinação.

As modalidades descritas no presente documento são exemplos de métodos tendo elementos correspondentes aos elementos da invenção citada nas reivindicações. Esta descrição escrita pode permitir que os

indivíduos versados na técnica produzam e utilizem as modalidades tendo elementos alternativos que correspondam aos elementos da invenção citada nas reivindicações. Portanto, o escopo da invenção inclui métodos que não diferem da linguagem literal das reivindicações, e inclui, ainda, outros artigos, sistemas e métodos com diferenças insubstanciais a partir da linguagem literal das reivindicações. Embora apenas determinados recursos e modalidades tenham sido ilustrados e descritos no presente documento, os indivíduos versados na técnica relevante podem realizar muitas modificações e alterações. As reivindicações em anexo abrangem todas essas modificações e alterações.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM PÓ CATALISADOR, caracterizado pelo fato de compreender:

5 preparar uma pasta fluida catalítica que compreende um catalisador, um carreador líquido, um agente direcionador, e um substrato catalisador;

submeter a pasta fluida catalítica à secagem de modo a obter um pó catalisador bruto;

10 aquecer o pó catalisador bruto em uma primeira atmosfera controlada de modo a obter um pó catalisador pirolizado; e

calcinar o pó catalisador pirolizado em uma segunda atmosfera controlada de modo a obter um pó catalisador calcinado.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira atmosfera controlada é uma
15 atmosfera inerte.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira atmosfera controlada é vácuo.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a segunda atmosfera controlada compreende
20 oxigênio, e a concentração de oxigênio é maior que cerca de 1 mol% do teor total de gás da segunda atmosfera controlada.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a concentração de oxigênio é maior que cerca de 5 mol%.

25 6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um tamanho médio de partícula do pó catalisador calcinado produzido é menor que cerca de 10 microns.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que um tamanho médio de lote do pó catalisador calcinado preparado é maior que cerca de 5 kg.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pó catalisador calcinado tem uma área superficial específica maior que cerca de 200m²/g.

9. PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERTOR CATALÍTICO, caracterizado pelo fato de compreender:

preparar uma pasta fluida catalítica que compreende um catalisador, um carreador líquido, um agente direcionador, e um substrato catalisador;

submeter a pasta fluida catalítica à secagem de modo a obter um pó catalisador bruto;

aquecer o pó catalisador bruto em uma primeira atmosfera controlada de modo a obter um pó catalisador pirolizado;

calcinar o pó catalisador pirolizado em uma segunda atmosfera controlada de modo a obter um pó catalisador calcinado; e

fabricar uma superfície catalítica que compreende o pó catalisador calcinado.

10. PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERTOR CATALÍTICO NO_x, caracterizado pelo fato de compreender:

preparar uma pasta fluida catalítica que compreende prata, alumina, um álcool, e um agente direcionador;

submeter a pasta catalítica à secagem por aspersão de modo a obter um pó catalisador bruto;

aquecer o pó catalisador bruto em uma atmosfera inerte de modo a obter um pó catalisador pirolizado;

calcinar o pó catalisador pirolizado em uma atmosfera de oxigênio controlado de modo a obter um pó catalisador calcinado que compreende

alumina mesoporosa direcionada com prata (Ag-TA);

misturar o pó catalisador calcinado com um líquido de modo a formar uma pasta fluida de pó catalisador calcinado; e

5 revestir por lavagem a pasta fluida de pó catalisador em um suporte de monólito.

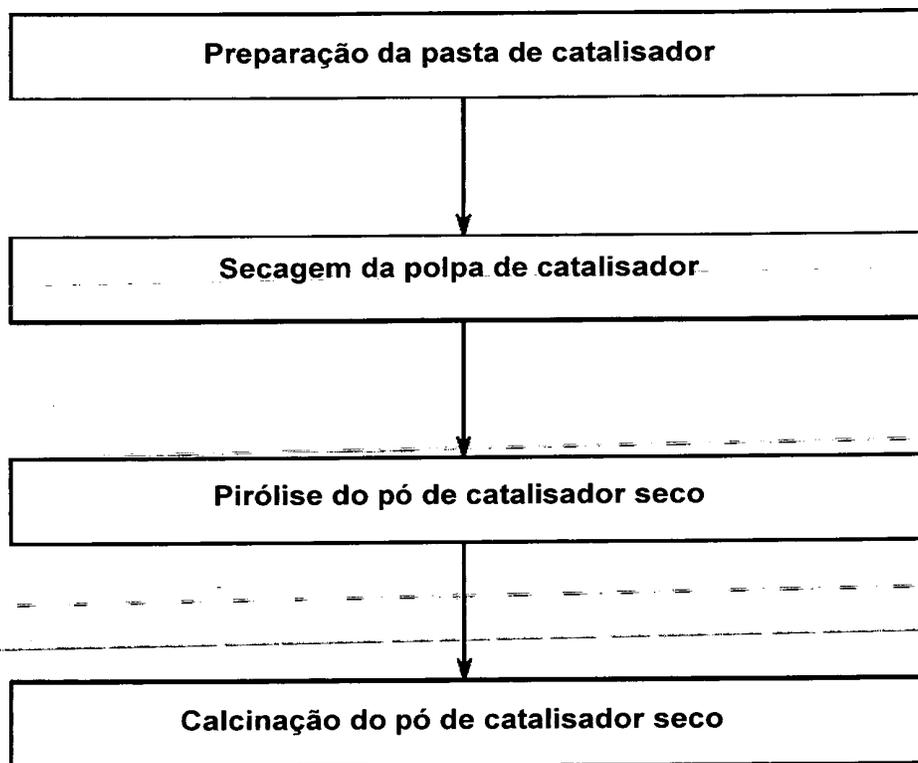


Fig. 1

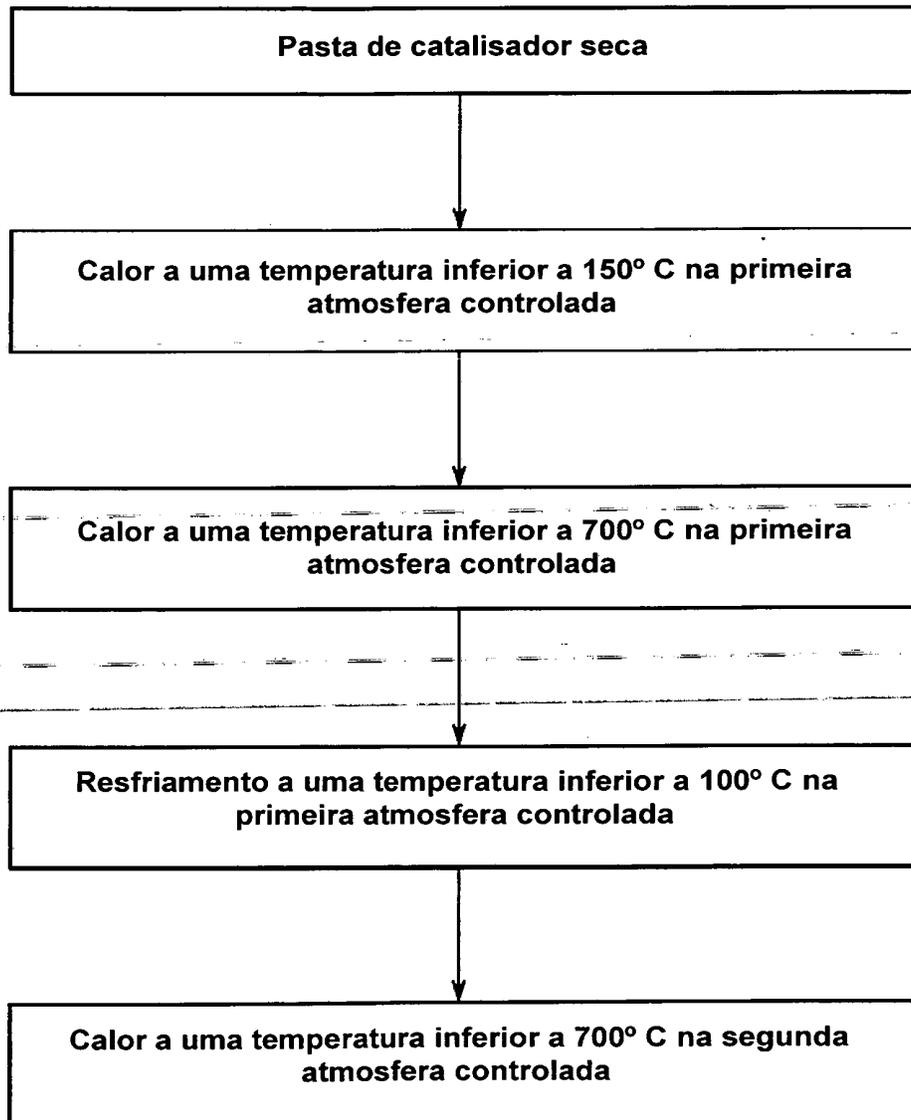


Fig. 2

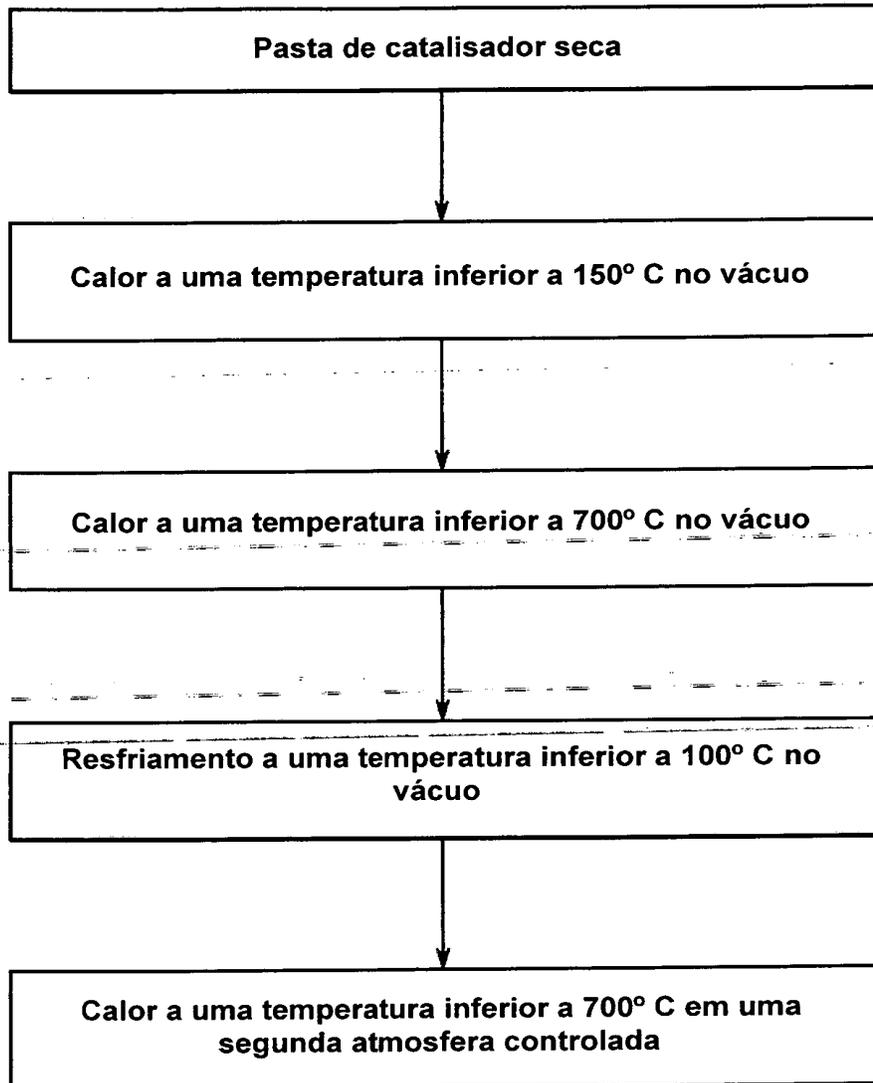


Fig. 3

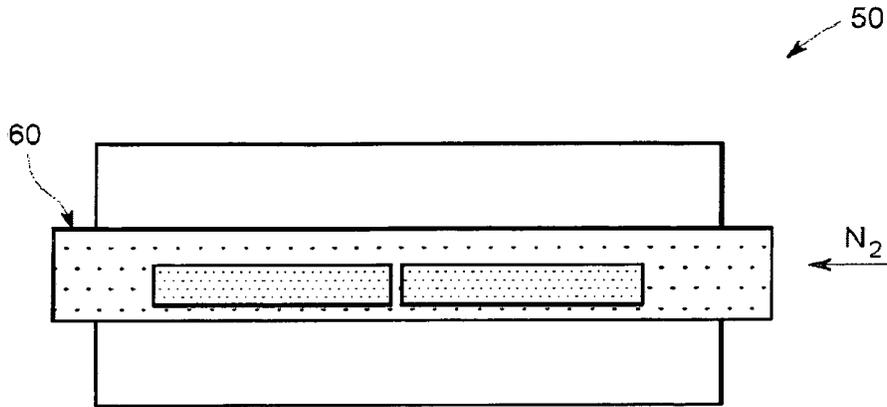


Fig. 4

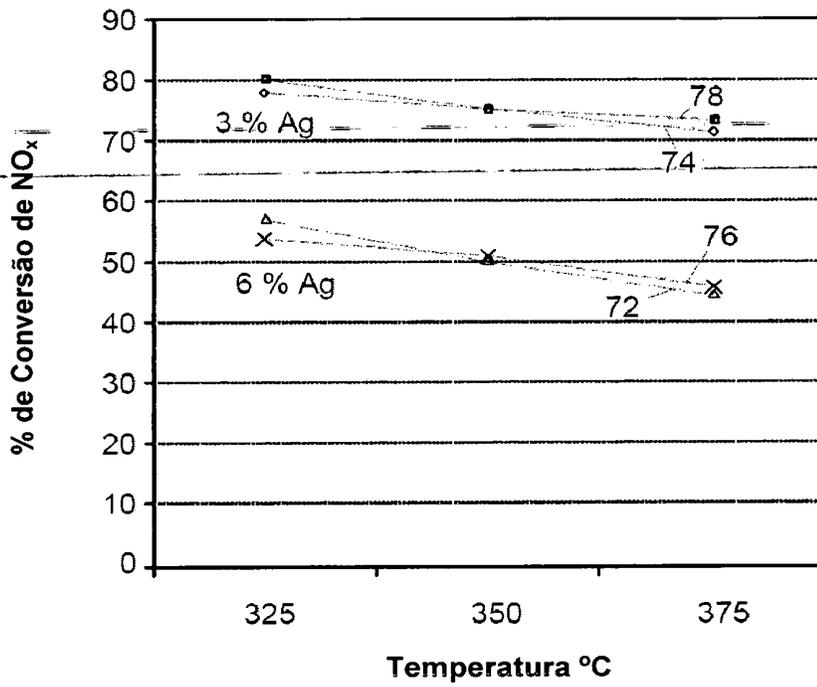


Fig. 5

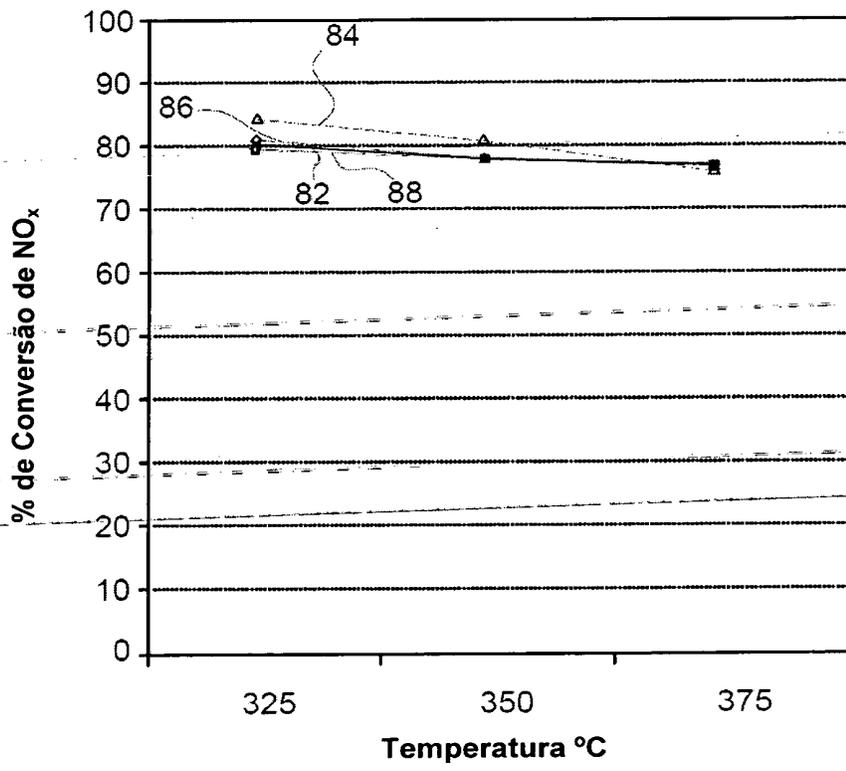
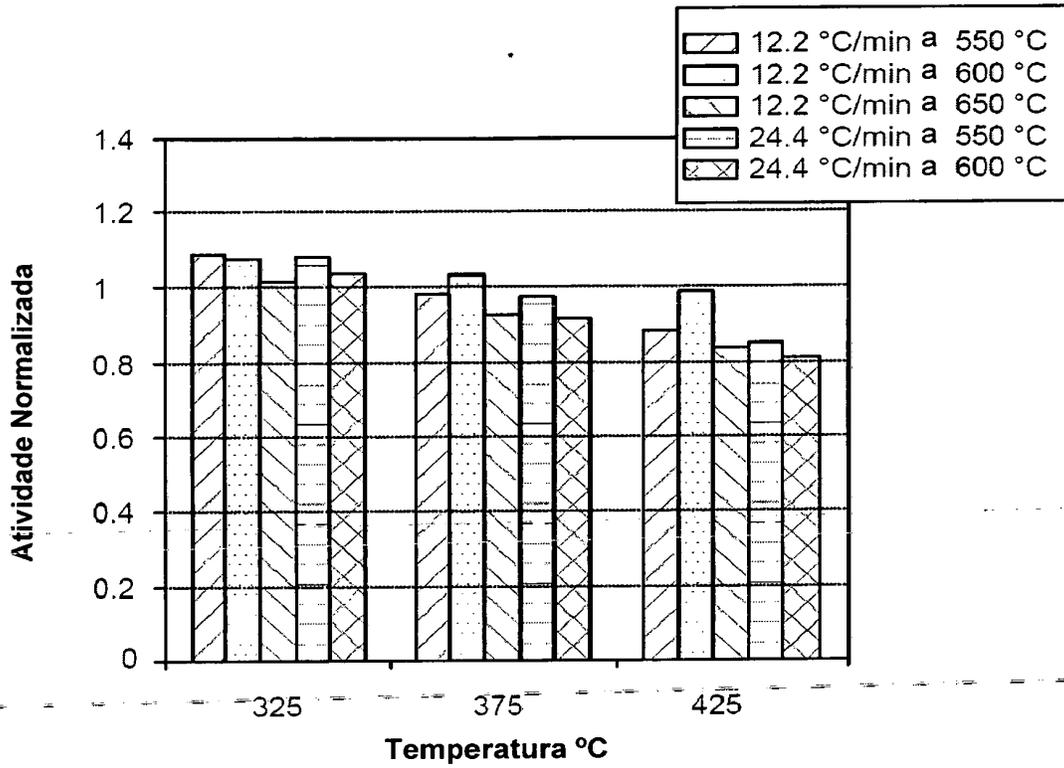
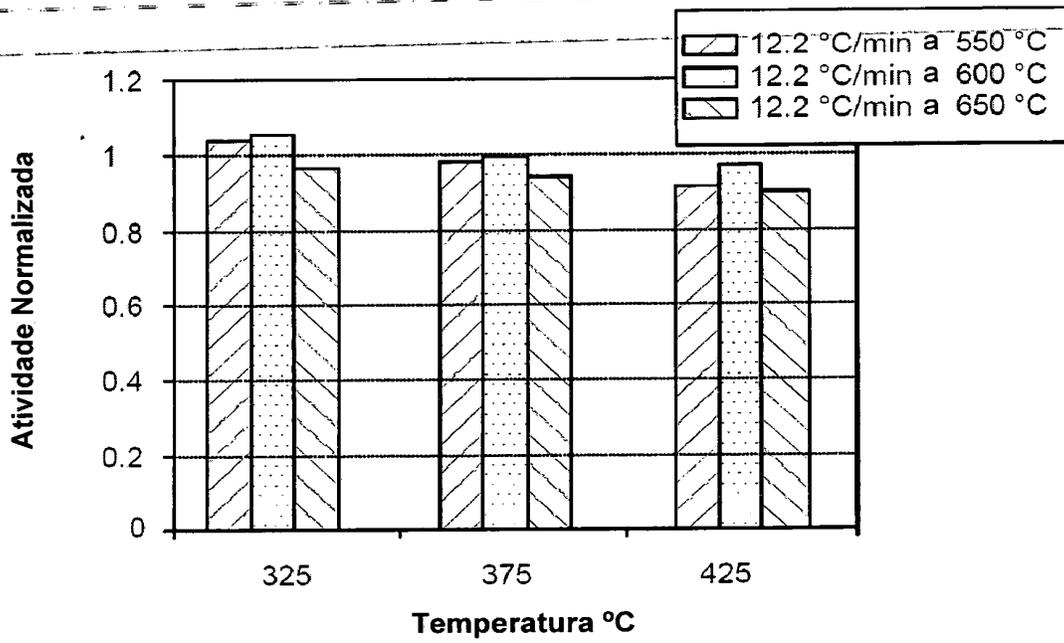


Fig. 6

**Fig. 7****Fig. 8**

RESUMO**“PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM PÓ CATALISADOR,
PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERSOR CATALÍTICO
E PROCESSO DESTINADO À PRODUÇÃO DE UM CONVERSOR
CATALÍTICO NOx”**

5

A presente invenção refere-se a um processo destinado à produção de um pó catalisador. As etapas do processo incluem preparar uma pasta fluida catalítica, secar, pirolizar e calcinar a pasta fluida catalítica de modo a obter um pó catalisador calcinado. A pasta fluida catalítica compreende um catalisador, um carreador líquido, um agente direcionador, e um substrato catalisador. A pasta fluida catalítica é submetida à secagem de modo a obter um pó catalisador bruto. O pó catalisador bruto é aquecido em uma primeira atmosfera controlada de modo a obter um pó catalisador pirolizado e o pó catalisador pirolizado é calcinado em uma segunda atmosfera controlada de modo a obter um pó catalisador calcinado. Ilustra-se, também, um método de fabricação de uma superfície catalítica e de um conversor catalítico utilizando-se o pó catalisador preparado.

10

15