

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

(21) **PI0614682-1 A2**

(22) Data de Depósito: 09/08/2006
(43) Data da Publicação: 12/04/2011
(RPI 2101)



(51) *Int.Cl.*:
B01J 23/00

(54) Título: **PROCESSO E APARATO PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE CATALISADOR CONSTRUÍDO**

(30) Prioridade Unionista: 10/08/2005 US 11/200.669, 10/08/2005 US 11/201.352, 10/08/2005 US 11/201.355

(73) Titular(es): DIRECTA PLUS PATENT & TECHNOLOGY LIMITED

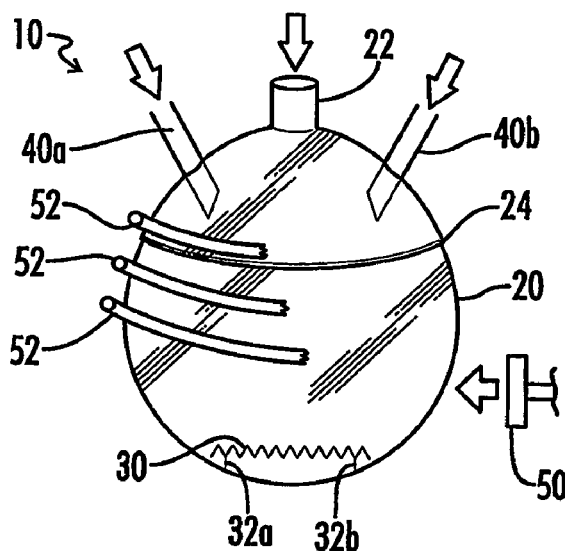
(72) Inventor(es): ROBERT A. MERCURI

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2006031081 de 09/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/021769 de 22/02/2007

(57) Resumo: PROCESSO E APARATO PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE CATALISADOR CONSTRUÍDO. Um processo e aparato (10) para produzir partículas de catalisador de nano-escala incluem alimentar pelo menos uma porção degradável selecionada a partir do grupo que consiste em compostos organometálicos, complexos de metal, compostos de coordenação de metal e misturas destes em um vaso do reator (20), em que a natureza da porção degradável introduzida no vaso do reator (20) através de cada alimentador (40), a taxa de alimentação de cada porção degradável, ou a ordem em que espécies diferentes são alimentadas no vaso do reator (20) é controlada; expor a porção degradável a uma fonte de energia suficiente para decompor a porção e produzir partículas de nano-escala; e depositar as partículas de catalisador de nano-escala em um suporte (30) ou em um coletor.



"PROCESSO E APARATO PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE CATALISADOR CONSTRUÍDO"

Campo Técnico

A presente invenção se refere a um processo e aparato para a produção de nanopartículas de metal de catalisador de construídas, tal como nanopartículas de metal não nobre, especialmente de uma maneira contínua. Através de "metal não nobre" é significado um metal diferente de um dos metais nobres (geralmente considerados ser ouro, prata, platina, paládio, irídio, rênio, mercúrio, rutênio e ósmio). Pela prática da presente invenção, nanopartículas de catalisador podem ser produzidas com maior precisão, velocidade e flexibilidade do que pode ser realizado com processo convencional, e as partículas produzidas podem ser diretamente fixas para suportar materiais de uma maneira precisa e custo-eficaz.

Técnica Antecedente

Catalisadores estão tornando-se ubíquos em processo químico moderno. Catalisadores são empregados na produção de materiais tal como combustíveis, lubrificantes, refrigerantes, polímeros, fármacos, etc., bem como desempenhar um papel em água e processos de mediação de poluição de ar. Realmente, catalisadores foram atribuídos como tendo um papel em completamente um terço do produto nacional de material bruto dos Estados Unidos, como discutido por Alexis T. Bell in "The Impact de Nanoscience on Heterogeneous Catalysis" (Science, Vol. 299, pg. 1688, 14 de março de 2003).

Geralmente falando, catalisadores podem ser descritos como partículas pequenas depositadas em sólidos de área de superfície altos. Tradicionalmente, partículas de catalisador podem variar a partir do sub-mícron até grandes quantidades de micron. Um exemplo descrito por Bell é o conversor catalítico de automóveis, que consiste em alvéolos cujas paredes são revestidas com um revestimento fino de óxido de alumínio poroso (alumínio). Na produção dos componentes internos de conversores catalíticos, um revestimento de lavagem de óxido de alumínio é impregnado com nanopartículas de um material de catalisador de metal de grupo platina. De fato, a maioria dos catalisadores industriais empregados hoje inclui metais de grupo platina especialmente platina, ródio e irídio ou metais alcalinos como cério, às vezes, em combinação com outros metais tal como ferro ou níquel.

O tamanho destes domínios de metal de catalisador foi reconhecido como extremamente significativo em sua função catalítica. De fato, é da mesma forma notado por Bell que o desempenho de um catalisador pode ser grandemente afetado pelo tamanho de partícula das partículas de catalisador, visto que propriedades tais como estrutura de superfície e as propriedades eletrônicas das partículas podem mudar como o tamanho das mudanças de partículas de catalisador.

Em seu estudo sobre nanotecnologia de catálise apresentado na Frontiers in Nanotechnology Conference em 13 de maio de 2003, Eric M. Stuve, of Department of Chemical Engineering of the University of Washington, descreveu que a

convicção geral é que a vantagem de uso de nanopartículas em catálise é devido ao fato que a área de superfície disponível de partículas pequenas é maior do que aquela de partículas maiores, desse modo, fornecendo mais átomos de metal na superfície para aperfeiçoar a catálise utilizando-se tais materiais de catalisador de nano-tamanho. Entretanto, Stuve mostra que as vantagens do uso de nanopartículas de catalisador podem ser mais do que simplesmente devido ao efeito do tamanho. De preferência, o uso de nanopartículas pode exibir estrutura eletrônica modificada e uma forma diferente com aspectos atuais estando presentes nas nanopartículas, que fornecem interações que podem facilitar a catálise. De fato, Cynthia Friend, em "Catalysis On Surfaces" (Scientific American, abril de 1993, p. 74), postula a forma de catalisador, e, mais especificamente, a orientação de átomos na superfície das partículas de catalisador, quando importante na catálise. Além disso, resistências de transporte de massa diferentes podem da mesma forma melhorar a função de catalisador. Desse modo, a produção de nanopartículas de metal para uso como catalisadores em uma plataforma mais flexível e comercialmente eficaz está sendo procurada. Além disso, outros pedidos para nanopartículas estão sendo procurados, seja para os metais de grupo platina tradicionalmente empregados para catálise ou outras partículas de metal.

Convencionalmente, entretanto, catalisadores são preparados de duas maneiras.

Um tal processo envolve materiais de catalisador sendo ligados à superfície de partículas de portador tais

como negros de fumo ou outros materiais similares, com as partículas carregadas por catalisador, em seguida, eles sendo carregados na superfície em que a catálise é desejada. Um exemplo disto está na arena de pilha termelétrica, onde o negro de fumo ou outras partículas similares carregadas com catalisadores de metal de grupo platina são, em seguida, carregados na interface de membrana/eletrodo para catalisar a interrupção de hidrogênio molecular em hidrogênio atômico para utilizar seus componentes prótons e elétrons, com os elétrons resultantes passados através de um circuito como a corrente gerada pela pilha termelétrica. Uma desvantagem principal para a preparação de materiais de catalisador através da carga em uma partícula de portador está na quantidade de tempo que as reações de carregamento levam, que pode ser medida em horas em alguns casos.

Quer dizer, na Patente U.S. 6.716.525, Yadav e Pfaffenbach descrevem o dispersante de pós de nano-escala em pós de portador mais grossos para fornecer materiais de catalisador. As partículas de portador de Yadav e Pfaffenbach incluem óxidos, carbonetos, nitretos, boretos, calcogenídeos, metais e ligas. As nanopartículas dispersas nos portadores podem ser quaisquer de muitos materiais diferentes de acordo com Yadav e Pfaffenbach, incluindo metais preciosos tais como metais de grupo platina, metais terrosos raros, os assim chamados semi-metais, bem como materiais não metálicos, e ainda grupos tais como fulerenos, ligas e nanotubos.

Uma desvantagem adicional para o uso de catalisador carregado de partícula de portador convencional consiste

no fato que o método típico de aplicar estes materiais ao suporte em que eles serão empregados é formando-se uma suspensão das partículas em um fluoroelastômero e em seguida pintar o fluido misturado sobre o suporte, depois de que a
5 suspensão é "cozida" para ligar o teor ao suporte, deixando um revestimento das partículas de portador revestidas por catalisador na superfície do suporte. Este método não permite muita precisão, resultando na aplicação de material de catalisador em locais onde não é necessário ou desejado. Dado
10 do o custo de materiais de catalisador, especialmente os materiais de metal nobre tipicamente considerados muito eficazes, este método de "pintura" de aplicação de catalisadores é extremamente desvantajoso.

Alternativamente, o segundo método comum para preparar
15 materiais de catalisador envolve diretamente carregar metais de catalisador tal como metais de grupo platina em um suporte sem o uso de partículas de portador que pode interferir com a reação catalítica. Por exemplo, muitos conversores catalíticos automotivos, como discutido acima, têm partículas de catalisador diretamente carregadas nos alvéolos
20 de óxido de alumínio que formam a estrutura de conversor. O processo necessário para deposição direta de metais catalíticos em estruturas de suporte, entretanto, é geralmente operado em extremos de temperatura e/ou pressões. Por exemplo,
25 um tal processo é borrifação química em temperaturas em excesso de 1.500°C e sob condições de alto vácuo. Desse modo, estes processos são difíceis e caros para operar.

Em uma tentativa de fornecer nanopartículas de catalisador, Bert e Bianchini, na Publicação de Pedido de Patente Internacional No. WO 2004/036674, sugerem um processo utilizando uma resina padrão para produzir nanopartículas para aplicações em pilha termelétrica. Ainda se tecnicamente praticável, entretanto, os métodos de Bert e Bianchini requerem temperaturas altas (na ordem de 300°C a 800°C), e requerem várias horas. Desta maneira, estes processos são de valor limitado.

Uma desvantagem principal para a "solução tradicional" ou métodos com base em resina de produzir materiais de catalisador consiste na precisão (ou, mais especificamente, na falta desta) com que as partículas de catalisador são produzidas, especialmente quando um catalisador até aqui (isto é, um contendo mais do que uma espécie metálica) tendo uma constituição específica (por exemplo, relação ou orientação de espécies metálicas na partícula) é desejado. Em outras palavras, com ainda mais cuidados tomados, um método com base em solução produzirá uma faixa de partículas, a partir de partículas contendo todas de cada espécie diferente através de várias combinações das espécies diferentes. Desse modo, a melhor expectativa no método com base em solução é produzir uma coleção de partículas de catalisador que, em média, têm os constituintes desejados. Visto que haverá algumas partículas tendo a constituição precisa desejada, haverá muitas que não. A situação é um pouco melhor na borrifação química e outros processos de deposição direta, entretanto, a dificuldade é que estes são tipicamente a linha

de métodos apontados e o custo destes processos é proibitivo.

Por causa destas desvantagens, é difícil, se não impossível, adpatar (ou construir) uma partícula de catalisador para uma reação específica. Com aumentos na eficiência tornando-se mais e mais importantes em reações catalisadas, a capacidade de construir uma partícula de catalisador para realizar em níveis ideais em uma reação é altamente desejável. Além disso, visto que, como notado, materiais de catalisador são tradicionalmente formados a partir de metais nobres, tais como metais de grupo platina, a formação de nanopartículas, com a área de superfície resultante e vantagens de efeito de superfície, pode permitir o uso de metais não nobres, tais como níquel, ferro, etc., como materiais de catalisador. As economias de custos resultantes podem ser significantes, e podem permitir o uso mais difundido de reações catalíticas no processo industrial.

Desta maneira, o que é necessário é um processo e aparato para a produção de nanopartículas de catalisador construídas para coleção ou deposição em um suporte. Mais particularmente, o processo e aparato desejados podem ser empregados para a preparação de nanopartículas de catalisador de metal não nobre de maior precisão do que até agora possível sem a exigência quanto a extremos em temperatura e/ou pressões.

Descrição da Invenção

Um processo e aparato para a produção de nanopartículas de catalisador construídas são apresentados, especi-

almente de uma maneira contínua. Através de nanopartículas são referidas as partículas tendo um diâmetro médio não maior do que cerca de 1.000 nanômetros (nm), por exemplo, não maior do que cerca de um micron. Mais preferivelmente, as
5 partículas produzidas pelo sistema inventivo têm um diâmetro médio não maior do que cerca de 250 nm, mais preferivelmente não maior do que cerca de 20 nm.

As partículas produzidas pela invenção podem ser aproximadamente esféricas ou isotrópicas, significando que
10 elas têm uma relação de aspecto de cerca de 1,4 ou menor, embora partículas tendo uma relação de aspecto mais alta possam da mesma forma ser preparadas e utilizadas como materiais de catalisador. A relação de aspecto se refere à relação da dimensão maior da partícula para dimensão menor da
15 partícula (desse modo, uma esfera perfeita tem uma relação de aspecto de 1,0). O diâmetro de uma partícula para o propósito desta invenção é considerado ser a média de todos os diâmetros da partícula, ainda nesses casos onde a relação de aspecto da partícula é maior do que 1,4.

20 Na prática da presente invenção, uma porção contendo metal degradável, tal como uma porção contendo metal não nobre, é alimentada em um vaso de reator e energia suficiente para decompor a porção aplicada, tal que a porção se decompõe e nanopartículas de metal são depositadas em um su-
25 porte ou coletadas por um coletor. A porção degradável empregada na invenção pode ser qualquer material contendo metal degradável, incluindo um composto organometálico, um complexo de metal ou um composto de coordenação de metal,

contanto que a porção possa ser decomposta para fornecer metais livres, tal que o metal livre pode ser depositado em um suporte ou coletado por um coletor. Preferivelmente, a porção degradável para uso na invenção compreende uma ou mais
5 carbonilas de metal não nobre, tais como carbonilas de níquel ou ferro.

A porção degradável particular ou porções utilizadas dependem da partícula de catalisador desejada a ser produzida. Em outras palavras, se as nanopartículas de catalisador desejadas compreendem níquel e ferro, as porções degradáveis empregadas podem ser carbonila de níquel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, e carbonila de ferro, $\text{Fe}(\text{CO})_5$; da mesma maneira, se nanopartículas de catalisador de metal nobre são procuradas, em seguida, as carbonilas de metal nobre podem ser empregadas como os materiais de partida. Além disso, carbonilas de metal polinucleares tais como nonacarbonila de diferro, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, dodecacarbonila de triferro, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, decacarboniladimanganes, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ podem ser empregadas; de fato, muitas carbonilas de metal nobre podem ser fornecidas como carbonilas polinucleares, tais como dodecacarbonil-trirutênio, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, e tri- μ -carbonil-nonacarbonilatetrairídio, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Além disso, carbonilas heteronucleares, como $\text{Ru}_2\text{Os}(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ e $\text{Zn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ são conhecidas e podem ser empregadas na produção de nanopartículas de catalisador de acordo
25 com a presente invenção. As carbonilas de metal polinucleares podem ser particularmente úteis onde as nanopartículas de catalisador desejadas são ligas ou combinações em mais do que uma espécie metálica.

Geralmente falando, carbonilas são metais de transição combinados com monóxido de carbono e têm a fórmula geral $M_x(CO)_y$, onde M é um metal no estado de oxidação zero e onde x e y são ambos números inteiros. Enquanto muitos con-
siderem que as carbonilas de metal são compostos de coordenação, a natureza do metal para ligação de carbono leva alguns a classificá-las como compostos organometálicos.

As carbonilas de metal úteis na produção de nanopartículas de catalisador de acordo com a presente invenção
podem ser preparadas por uma variedade de métodos, muitos dos quais são descritos em "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 5, pp. 131-135 (Wiley Interscience 1992). Por exemplo, ferro e níquel metálicos podem facilmente reagir com monóxido de carbono para formar carbonilas de ferro e níquel, e foi relatado que cobalto, molibdênio e tungstênio podem da mesma forma reagir monóxido de carbono, embora sob condições de pressão e temperatura mais altas. Outros métodos para formar carbonilas de metal incluem a síntese das carbonilas a partir de sais e óxidos na presença de um agente de redução adequado (de fato, às vezes, o monóxido de carbono por si próprio pode agir como o agente de redução), e a síntese de carbonilas de metal em amônia. Além disso, a condensação de carbonilas de metal de peso molecular baixo pode da mesma forma ser utilizada para a preparação de espécies de peso molecular mais alto, e a carbonilação através da troca de monóxido de carbono pode da mesma forma ser empregada.

A síntese de carbonilas de metal heteronucleares e polinucleares, incluindo aquelas discutidos acima, é normalmente realizada por metátese ou adição. Geralmente, estes materiais podem ser sintetizados por um processo de condensação envolvendo uma reação induzida por espécies coordenativamente insaturadas ou uma reação entre espécies coordenativamente insaturadas em estados de oxidação diferentes. Embora pressões altas sejam normalmente consideradas necessárias para a produção de carbonilas polinucleares e heteronucleares (de fato, para quaisquer carbonilas de metal diferentes daquelas de metais de transição), a síntese de carbonilas polinucleares, incluindo carbonilas de manganês, rutênio e irídio, sob condições de pressão atmosféricas é da mesma forma acreditada praticável.

Deve-se ter em mente no trabalho com as carbonilas de metal, que cuidado no manuseio deve ser utilizado a todo momento, visto que a exposição às carbonilas de metal pode ser uma séria ameaça à saúde. De fato, carbonila de níquel é considerada ser um dos compostos industriais inorgânicos mais venenosos. Enquanto outras carbonilas de metal não são tão tóxicas quanto a carbonila de níquel, cuidado ainda necessita ser exercitado no manuseio delas.

O processo inventivo é vantajosamente praticado em um aparato que compreende um vaso de reator, pelo menos um alimentador para alimentar ou fornecer a porção degradável no vaso de reator, um suporte ou coletor que é operativamente conectado ao vaso de reator para depósito nele ou coleção, desse modo, de nanopartículas de catalisador produzidas

na decomposição da porção degradável, e uma fonte de energia capaz de decompor a porção degradável. A fonte de energia deve agir na porção degradável tal que a porção decompõe-se para fornecer as nanopartículas de metal que são depositadas sobre o suporte ou coletadas pelo coletor.

O vaso de reator pode ser formado de qualquer material que pode suportar as condições sob as quais a decomposição da porção ocorre. Geralmente, onde o vaso de reator for um sistema fechado, isto é, onde não for um vaso de extremidade aberta que permite os reagentes fluírem dentro e fora do vaso, o vaso pode estar sob pressão sub-atmosférica, pela qual é significado pressões tão baixas quanto cerca de 250 milímetros (mm). De fato, o uso de pressões sub-atmosféricas, tão baixas quanto cerca de 1 mm de pressão, pode acelerar a decomposição da porção degradável e fornecer nanopartículas menores. Entretanto, uma vantagem do processo inventivo é a capacidade de produzir nanopartículas em pressão geralmente atmosférica, isto é, cerca de 760 mm. Alternativamente, pode haver vantagem na ciclagem da pressão, tal como a partir da sub-atmosférica para geralmente atmosférica ou acima, para estimular nano-depósitos dentro da estrutura do suporte. Claro que, ainda em um assim chamado "sistema fechado", necessita haver uma válvula ou sistema similar para liberar a formação de pressão causada, por exemplo, pela geração de monóxido de carbono (CO) a partir da decomposição de carbonila ou outros subprodutos. Desta maneira, o uso da expressão "sistema fechado" é pretendido distinguir o siste-

ma a partir de um tipo de fluxo total de sistema como discutido aqui abaixo.

Quando o vaso de reator for um vaso de reator de "fluxo total", isto é, um conduíte através do qual o fluxo de reagentes enquanto reagindo, o fluxo dos reagentes pode ser facilitado puxando-se um vácuo parcial no conduíte, embora não mais baixo do que cerca de 250 mm seja necessário para puxar os reagentes através do conduíte para o aparato à vácuo, ou um fluxo de um gás inerte tal como argônio ou nitrogênio pode ser bombeado através do conduíte para, desse modo, transportar os reagentes ao longo do fluxo do gás inerte.

De fato, o vaso de reator de fluxo total pode ser um reator de leito fluidizado, onde os reagentes são originados através do reator em uma corrente de um fluido. Este tipo de vaso de reator pode ser especialmente útil onde as nanopartículas de metal são pretendidas ser carregadas em materiais de portador, como negros de fumo e similares, fluindo juntos com os reagentes.

O pelo menos um alimentador fornecendo a porção degradável no vaso de reator pode ser qualquer alimentador suficiente para o propósito, tal como um injetor que carrega a porção degradável junto com um jato de um gás tal como um gás inerte como argônio ou nitrogênio, para desse modo carregar a porção degradável ao longo do jato de gás através do bico injetor e no vaso de reator. O gás empregado pode ser um reagente, como oxigênio ou ozônio, no lugar de um gás inerte. Alternativamente, um gás de redução, tal como hidro-

gênio, pode ser vantajoso na redução ou impedimento de oxidação das nanopartículas de metal. Este tipo de alimentador pode ser empregado se o vaso de reator for um sistema fechado ou um reator de fluxo total.

5 O suporte ou coletor útil na prática da invenção pode ser qualquer material em que as nanopartículas de catalisador produzidas a partir de decomposição das porções degradáveis podem ser depositadas ou em que elas podem ser coletadas; mais vantajosamente, o suporte é o material em que
10 o metal de catalisador é finalmente destinado, tais como os alvéolos de óxido de alumínio de um conversor catalítico ou o componente de uma pilha termelétrica eletroquímica para depositar nanopartículas em tais componentes sem a necessidade de extremos de temperatura e pressão requeridas por
15 borrifação e técnicas similares. Alternativamente, o coletor pode ser um dispositivo para coletar as nanopartículas para uso posterior, tal como um coletor centrífugo ou ciclônico.

 O suporte ou coletor pode estar disposto dentro do vaso de reator (de fato, isto é requerido em um sistema fe-
20 chado e é prático em um reator de fluxo-total). Entretanto, em um vaso de reator de fluxo-total, o fluxo de reagentes pode ser direcionado em um suporte posicionado fora do vaso, em seu terminal, especialmente, onde o fluxo através do vaso de reator de fluxo total é criado por um fluxo de um gás i-
25 nerte. Alternativamente, em um reator de fluxo-total, o fluxo de nanopartículas de metal produzido por decomposição da porção degradável pode ser direcionado em um coletor centrí-

fugo ou ciclônico que coleta as nanopartículas em um recipiente adequado para uso futuro.

A energia empregada para decompor a porção degradável pode ser qualquer forma de energia capaz de realizar esta função. Por exemplo, energia eletromagnética tal como luz infravermelha, visível ou ultravioleta dos comprimentos de onda apropriados pode ser empregada. Adicionalmente, energia de microonda e/ou de ondas eletromagnéticas, ou outras formas apropriadas de energia pode(m) da mesma forma ser empregada(s) (exemplo, uma faísca para iniciar a decomposição "explosiva" assumindo a porção adequada e pressão), contanto que a porção degradável seja decomposta pela energia empregada. Desse modo, energia de microonda, em uma frequência de cerca de 2,4 gigahertz (GHz) ou energia de indução, em uma frequência que pode variar de tão baixa quanto cerca de 180 hertz (Hz) até tão alta quanto cerca de 13 mega Hz pode ser empregada. Um técnico versado poder facilmente determinar a forma de energia útil para decompor os tipos diferentes de porções degradáveis que podem ser empregadas.

Uma forma preferida de energia que pode ser empregada para decompor a porção degradável é energia de calor fornecida por, por exemplo, lâmpadas de aquecimento, fontes de calor radiante, ou similar. Calor pode ser especialmente útil para porções altamente voláteis, tais como carbonilas de metal não nobre. Em tal caso, as temperaturas necessárias não são maiores do que cerca de 250°C. De fato, geralmente, temperaturas não maiores do que cerca de 200°C são necessá-

rias para decompor a porção degradável e produzir nanopartículas de catalisador desta.

Dependendo da fonte de energia empregada, o vaso de reator deve ser designado a fim de não causar depósito das nanopartículas de metal no próprio vaso (ao invés do suporte ou coletor) como um resultado da aplicação da fonte de energia. Em outras palavras, se a fonte de energia empregada for calor, e o vaso de reator por si próprio tornar-se aquecido em uma temperatura em ou um pouco mais alta do que a temperatura de decomposição da porção degradável durante o processo de aplicação de calor na porção degradável para realizar a decomposição, em seguida, a porção degradável decomporá nas paredes do vaso de reator, desse modo, revestindo as paredes do vaso de reator com nanopartículas de metal em vez de depositar as nanopartículas de metal no suporte ou no coletor (uma exceção a esta regra geral ocorre se as paredes do vaso estiverem tão quentes que a carbonila degradável decompõe-se dentro do vaso de reator e não nas paredes do vaso, como discutido em maiores detalhes abaixo).

Uma maneira de evitar isto é direcionar a energia diretamente ao suporte ou coletor. Por exemplo, se o calor for a energia aplicada para decomposição da porção degradável, o suporte ou coletor pode ser equipado com uma fonte de calor por si própria, tal como um aquecedor de resistência na ou em uma superfície do suporte ou coletor tal que o suporte ou o coletor está na temperatura necessária para decomposição da porção degradável e o vaso de reator por si próprio não está. Desse modo, a decomposição ocorre no su-

porte ou coletor e a decomposição de nanopartículas de catalisador ocorre principalmente sobre o suporte ou sobre o coletor. Quando a fonte de energia empregada for diferente de calor radiante, a fonte de energia pode ser escolhida tal
5 que a energia acopla-se com o suporte ou coletor, tal como quando energia de microonda ou indução é empregada. Neste exemplo, o vaso de reator deve ser formado a partir de um material que é relativamente transparente à fonte de energia, especialmente quando comparado ao material do qual o suporte ou o coletor é formado.
10

Similarmente, especialmente em situações quando o suporte ou o coletor está disposto fora do vaso de reator tal como quando um vaso de reator de fluxo total é empregado com o suporte em seu terminal, onde as condições apropriadas
15 de mistura de gás, pressão e temperatura existem de forma que a decomposição e deposição ocorram, a decomposição da porção degradável ocorre quando a porção está fluindo através do reator de fluxo-total e o vaso de reator deve ser transparente à energia empregada para decompor a porção degradável. Alternativamente, se ou não o coletor estiver dentro do vaso de reator, ou fora dele, o vaso de reator pode
20 ser mantido em uma temperatura abaixo da temperatura de decomposição da porção degradável, onde o calor é a energia empregada. Uma maneira em que o vaso de reator pode ser mantido abaixo das temperaturas de decomposição da porção é através do uso de um meio de resfriamento como bobinas de resfriamento ou uma jaqueta de resfriamento. Um meio de resfriamento pode manter as paredes do vaso de reator abaixo
25

das temperaturas de decomposição da porção degradável, ainda permite o calor passar por dentro do vaso de reator para aquecer a porção degradável e causar a decomposição da porção e produção de nanopartículas de catalisador.

5 Em uma modalidade alternativa que é especialmente aplicável onde ambas as paredes do vaso de reator e dos gases no vaso de reator estão geralmente igualmente suscetíveis à energia de calor aplicada (tal como quando ambas são relativamente transparentes), o aquecimento das paredes do

10 vaso de reator, quando o vaso de reator for um vaso de reator de fluxo-total, em uma temperatura substancialmente mais alta do que a temperatura de decomposição da porção degradável pode permitir as paredes de vaso de reator por si próprias agir como a fonte de calor. Em outras palavras, a ra-

15 diação de calor das paredes de reator aquecerá os espaços internos do vaso de reator em temperaturas tão altas quanto a temperatura de decomposição da porção degradável. Desse modo, a porção decompõe-se antes de impactar as paredes do vaso, formando nanopartículas que são, em seguida, levadas

20 juntas com o fluxo de gás dentro do vaso de reator, especialmente onde a velocidade de gás é realçada por um vácuo. Este método de gerar calor de decomposição dentro do vaso de reator é da mesma forma útil onde as nanopartículas formadas a partir de decomposição da porção degradável estão sendo

25 ligadas a materiais de portador (como negro de fumo) da mesma forma sendo carregadas juntas com o fluxo dentro do vaso de reator. A fim de aquecer as paredes do vaso de reator em uma temperatura suficiente para gerar temperaturas de decom-

posição para a porção degradável dentro do vaso de reator, as paredes do vaso de reator são preferivelmente aquecidas em uma temperatura que é significativamente mais alta que a temperatura desejada para decomposição da(s) porção(ões) degradável (véis) sendo alimentada(s) no vaso do reator, que pode ser a temperatura de decomposição da porção degradável que tem a temperatura de decomposição mais alta dessas a ser alimentadas no vaso de reator ou uma temperatura selecionada para obter uma taxa de decomposição desejada para as porções presentes. Por exemplo, se a porção degradável que tem a temperatura de decomposição mais alta dessas a ser alimentadas no vaso de reator for carbonila de níquel, tendo uma temperatura de decomposição de cerca de 50°C, em seguida as paredes do vaso do vaso devem ser aquecidas preferivelmente a uma temperatura tal que o porção seja aquecida em seus vários (pelo menos três) milímetros das temperaturas de decomposição das paredes do vaso do reator. A temperatura específica é selecionada com base na pressão interna, composição e tipo de porção, mas geralmente não é maior que cerca de 250°C e é tipicamente menor que cerca de 200°C para garantir que os espaços internos do vaso de reator sejam aquecidos em pelo menos 50°C.

Em todo caso, o vaso do reator, bem como os alimentadores, podem ser formados de qualquer material que satisfaça as exigências de temperatura e pressão discutidas acima. Tais materiais incluem um metal, grafita, plásticos de alta densidade ou similares. Mais preferivelmente, o vaso de reator e componentes relacionados são formados de um ma-

terial transparente, tal como quartzo ou outras formas de vidro, incluindo vidro robusto de alta temperatura comercialmente disponível como materiais de Pyrex®.

O controle da natureza da porção degradável introduzida no vaso de reator através de cada alimentador, a taxa de alimentação de cada porção degradável, e a ordem na qual espécies diferentes são alimentadas no vaso de reator (especialmente quando o vaso de reator é um vaso de reator de fluxo total), as partículas de catalisador produzidas podem ser controladas a um grau muito maior que previamente pensado possível. Pretende-se que uma porcentagem significativamente mais alta da partícula de catalisador desejada específica (referida como a partícula principal) seja produzida por este do que por métodos convencionais. Por exemplo, se uma partícula de catalisador contendo uma relação de átomos de níquel para átomos de ferro para átomos de manganês de 3:2:2 é desejada, uma porcentagem mais alta de 3:2:2 de partículas será produzida (quando comparada, por exemplo, 3:3:3 ou 1:1:3, etc. partículas), que acredita-se ser possível utilizar métodos da técnica anterior.

Como notado, isto pode ser realizado através do controle dos alimentadores que alimentam a porção degradável. Utilizando o exemplo dado acima, se houver cinco alimentadores que se alimentam no vaso do reator, três dos alimentadores podem estar alimentando carbonila de níquel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, um dos alimentadores pode estar alimentando nona-carbonila de diferro, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, e um dos alimentadores pode estar alimentando decacarbonildimanganês, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Quando

as carbonilas individuais são proporcionadas de uma maneira pré-determinada e decompostas na reação inventiva, as espécies metálicas podem ser produzidas nas relações de 3:2:2 desejadas, e combinam-se para formar as partículas de catalisador desejadas. As porções também são proporcionadas utilizando a taxa de decomposição de cada porção individual para a temperatura à qual o sistema está sendo controlado.

Além disso, através da variação da taxa de alimentação de alimentadores individuais, mais variação ainda pode ser obtida. Em outras palavras, enquanto pode em alguns casos ser possível pôr simplesmente mais alimentadores em serviço ou tirar alimentadores do serviço, ou utilizar combinações diferentes de porções degradáveis para fornecer uma ampla variedade de partículas de catalisador que têm componentes construídos (ou pré-determinados), é da mesma forma possível obter constituintes de partícula diferentes mudando-se a taxa de alimentação (isto é, a taxa de fluxo da porção degradável alimentada através de cada alimentador), para fornecer as relações diferentes de espécies metálicas. Desse modo, se três alimentadores estão alimentando carbonila de níquel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, um alimentador está alimentando nonacarbonila de ferro, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, e um alimentador está alimentando decacarbonildimanganês, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, a maioria de qualquer composição de ferro de níquel e manganês pode ser produzida por controle da taxa de fluxo de cada dentre os alimentadores em operação.

Onde o vaso de reator é um vaso de reator de fluxo total como descrito acima, mais variação ainda é possível,

especialmente se os alimentadores são organizados consecutivamente ao longo do comprimento do vaso de reator. Desta maneira, a ordem de alimentação das porções degradáveis pode ser controlada, além da presença relativa de daquelas individuais de várias porções degradáveis. Como um resultado, a orientação dos átomos individuais na partícula de catalisador pode ser controlada. Por exemplo, através da alimentação de carbonila de níquel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ através dos três alimentadores iniciais (tirados em ordem ao longo do fluxo de gás através do vaso do reator) seguido por um alimentador que alimenta nonacarbonila de níquel, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, e um alimentador que alimenta decacarbonildimanganês, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, uma partícula principal de relação de 3:2:1 pode ser produzida como discutido acima, mas a própria partícula terá um núcleo de níquel com átomos de ferro e manganês organizados em torno do núcleo (assumindo que as porções degradáveis são decompostas quando elas fluem ao longo do vaso do reator). Adequadamente, não apenas pode o sistema inventivo produzir uma porcentagem mais alta de partículas principais do que os métodos convencionais, mas uma orientação específica de átomos nas partículas pode ser produzida.

Desse modo, no processo da presente invenção, porções contendo metal degradável são alimentadas em um vaso de reator e expostas a uma fonte de energia suficiente para decompor as porções e produzir nanopartículas de catalisador; através do controle de um ou todas da natureza da porção degradável introduzida no vaso de reator através de cada alimentador, da taxa de alimentação de cada porção degradável,

e da ordem na qual espécies diferentes são alimentadas no vaso de reator, uma porcentagem mais alta de partículas principais é obtida do que previamente pensado possível.

As porções degradáveis são alimentadas em um reator de sistema fechado sob vácuo ou na presença de um gás inerte; semelhantemente, as porções são alimentadas em um reator de fluxo total onde o fluxo é criado tirando-se um vácuo ou fluindo-se um gás inerte através do reator de fluxo total. A energia aplicada é suficiente para decompor a porção degradável no reator ou quando fluindo-se através do reator, e liberar o metal da porção e desse modo criar nanopartículas de catalisador que são depositadas em um suporte ou em um coletor. Onde o calor é a energia utilizada para decompor a porção degradável, temperaturas não maiores que cerca de 250°C, mais preferivelmente não maiores que cerca de 200°C são requeridas para produzir nanopartículas de catalisador, que podem ser depositadas em seguida diretamente sobre o substrato para o qual eles são finalmente destinados ou coletados para uso posterior sem necessitar do uso de partículas de portador e em um processo que requer apenas segundos e não sob condições extremas de temperatura e pressão. Realmente, em certas modalidades, o processo inventivo pode requerer menos que cerca de 5 segundos para a produção de nanopartículas de metal.

Em uma modalidade preferida, uma pluralidade de alimentadores alimenta cujas porções degradáveis no vaso do reator. Deste modo, todos os alimentadores podem alimentar a mesma porção degradável ou alimentadores diferentes podem

alimentar porções degradáveis diferentes, tal como carboni-
las de metal adicionais, para fornecer nanopartículas que
contêm metais diferentes tais como combinações de platina-
níquel ou combinações de níquel-ferro quando desejado, em
5 proporções determinadas pela quantidade da porção degradável
alimentada no vaso de reator. Por exemplo, por alimentação
de porções degradáveis diferentes através de alimentadores
diferentes, alguém pode produzir uma nanopartícula que tem
um núcleo de um primeiro metal, com domínios de um segundo
10 ou terceiro, etc. metal revestido neste. Realmente, como
descrito acima, alterar a porção degradável alimentada no
vaso de reator através de cada alimentador pode alterar a
natureza e/ou constituição das nanopartículas produzidas. Em
outras palavras, se proporções diferentes de metais que
15 constituem as nanopartículas, ou orientações diferentes dos
metais que constituem as nanopartículas são desejadas, a al-
teração da porção degradável alimentada no vaso de reator
através de cada alimentador pode produzir tais proporções
diferentes ou orientações diferentes como podem variações em
20 temperatura ao longo do vaso.

Realmente, no caso do vaso de reator de fluxo to-
tal, cada um dos alimentadores pode ser disposto em torno da
circunferência do conduíte que forma o vaso de reator apro-
ximadamente no mesmo local, ou os alimentadores podem ser
25 dispostos ao longo do comprimento do conduíte para alimentar
as porções degradáveis no vaso de reator em locais diferen-
tes ao longo da trilha de fluxo do conduíte para fornecer
mais controle das nanopartículas produzidas.

Portanto, é um objetivo da presente invenção fornecer um processo para a produção de nanopartículas de catalisador construídas.

É outro objetivo da presente invenção fornecer um
5 processo capaz de produzir continuamente nanopartículas de catalisador de metal não nobre construídas depositadas em um suporte sob condições de temperatura e/ou pressão menos extremas do que processos convencionais.

É ainda outro objetivo da presente invenção fornecer um processo capaz de produzir nanopartículas de catalisador construídas onde a porcentagem de partículas principais produzidas é maior do que previamente possível.
10

É um outro objetivo da presente invenção fornecer um aparato que permita a produção de nanopartículas de catalisador de metal não nobre construídas.
15

É ainda outro objetivo da presente invenção fornecer um aparato que permita a produção de nanopartículas de catalisador construídas em um processo contínuo.

Estes objetivos e outros que ficarão evidentes ao
20 técnico versado ao ler a descrição seguinte, podem ser alcançados através da alimentação, preferivelmente alimentação contínua, pelo menos uma porção degradável selecionada a partir do grupo de compostos organometálicos, complexos de metal, compostos de coordenação de metal, e misturas destes
25 em um vaso de reator, em que o metal é preferivelmente um metal não nobre, e outro onde pelo menos um da natureza da porção degradável introduzido no vaso de reator através de cada alimentador, da taxa de alimentação de cada porção de-

gradável, e a ordem em que as espécies diferentes são alimentadas no vaso de reatoré controlada; expor a porção degradável a uma fonte de energia suficiente para decompor a porção e produzir nanopartículas de catalisador; e depositar as nanopartículas de catalisador em um suporte ou coletar as nanopartículas de catalisador em um coletor. Preferivelmente, a porção degradável compreende uma carbonila de metal.

Em uma modalidade vantajosa da invenção, a temperatura dentro do vaso de reator não é maior que cerca de 250°C. A pressão dentro do vaso de reator é preferivelmente geralmente atmosférica, mas pressões que variam entre cerca de 1 mm a cerca de 2000 mm podem ser empregadas. O vaso de reator é formado preferivelmente de um material que é relativamente transparente à energia fornecida pela fonte de energia, quando comparada ao suporte ou ao coletor em que as nanopartículas de catalisador são depositadas ou coletadas ou às próprias porções degradáveis, tal como onde a fonte de energia é calor radiante. Na realidade, o suporte ou coletor pode ter incorporado nele um aquecedor de resistência, ou a fonte de energia pode ser uma lâmpada de aquecimento. O vaso de reator pode ser resfriado, tal como por um meio de resfriamento como bobinas de resfriamento ou uma jaqueta de resfriamento disposta em torno do vaso do reator.

O coletor pode ser um coletor de partícula adequado do ciclônico ou centrífugo ou outro; o suporte pode ser um suporte que é o substrato de uso final para as nanopartículas de catalisador produzidas dentro do vaso do reator, tal como um componente de um sistema de máquina de combustão in-

terna, conversor catalítico, especialmente automotivo ou uma pilha termelétrica ou membrana de eletrólise ou eletrodo. O suporte ou coletor pode estar posicionado dentro do vaso do reator. Porém, o vaso de reator pode ser um vaso de reator
5 de fluxo total que compreende um conduíte, caso em que o suporte ou coletor pode ser disposto externo ao vaso de reator ou dentro do vaso do reator.

Deve ser entendido que tanto a descrição geral precedente quanto a seguinte descrição detalhada apresentam
10 as modalidades da invenção, e estão destinadas a fornecer uma avaliação ou estrutura para entender a natureza e caráter da invenção como é reivindicada. Os desenhos acompanhantes são incluídos para fornecer um outro entendimento e são incorporados em e constituem uma parte desta especificação.
15 Os desenhos ilustram várias modalidades da invenção, e juntos com a descrição servem para explicar os princípios e operações da invenção.

Fig. 1 é uma vista do plano lateral de um aparato para a produção de nanopartículas de catalisador que utilizam um vaso de reator de "sistema fechado" de acordo com o
20 processo da presente invenção.

Fig. 2 é uma vista do plano lateral de uma modalidade alternativa do aparato da Fig. 1.

Fig. 3 é uma vista do plano lateral de um aparato
25 para a produção de nanopartículas de metal utilizando um vaso de reator de "fluxo total" de acordo com a presente invenção.

Fig. 4 é uma modalidade alternativa do aparato da Fig. 3.

Fig. 5 é outra modalidade alternativa do aparato da Fig. 3, utilizando um suporte externo para o vaso de reator de fluxo total.

Melhor Modo Para Realizar a Invenção

Referindo-se agora aos desenhos, um aparato no qual o processo inventivo para a produção de nanopartículas de metal pode ser praticado é geralmente designado pelo numeral 10 ou 100. Nas Figs. 1 e 2, o aparato 10 é um sistema fechado que compreende o vaso de reator fechado 20 considerando que nas Figs. 3-5, o aparato 100 é um aparato de reação de fluxo total que compreende o vaso de reator de fluxo total 120.

Será notado que Figs. 1-5 mostram o aparato 10, 100 em uma certa orientação. Porém, será reconhecido que outras orientações são igualmente aplicáveis para o aparato 10, 100. Por exemplo, quando sob vácuo, o vaso de reator 20 pode estar em qualquer orientação quanto à eficácia. Igualmente, no vaso de reator de fluxo total 120, o fluxo de gás de portador inerte e porções degradáveis ou o fluxo de porções degradáveis quando tirados por um vácuo nas Figs. 3-5 pode estar em qualquer direção ou orientação particular e ainda pode ser eficaz. Além disso, os termos "acima", "abaixo", "direita" e "esquerda" quando utilizados aqui referem-se à orientação do aparato 10, 100 mostrado nas Figs. 1-5.

Referindo-se agora às Figs. 1 e 2, como discutido acima, aparato 10 compreende um vaso de reator de sistema

fechado 20 formado de qualquer material adequado para o propósito e capaz de resistir as condições exigentes para a reação proceder internamente incluindo condições de temperatura e/ou pressão. Vaso do reator 20 inclui um orifício de acesso 22 para fornecer um gás inerte tal como argônio para preencher os espaços internos do vaso de reator 20 , o gás inerte sendo fornecido por uma bomba convencional ou similar (não mostrado). Semelhantemente, como ilustrado na Fig. 2, o orifício 22 pode ser utilizado para fornecer um vácuo nos espaços internos do vaso de reator 20 utilizando uma bomba à vácuo ou dispositivo similar (não mostrado). Para a reação proceder bem sucedidamente sob vácuo no vaso de reator 20 , não é necessário que uma condição a vácuo extrema seja criada. Pressões bastante negativas não menores que cerca de 1 mm, preferivelmente não menores que cerca de 250 mm, são todas que são requeridas.

O vaso de reator 20 tem disposto nele um suporte 30 que pode ser ligado diretamente ao vaso de reator 20 ou pode ser posicionado nas pernas 32a e 32b dentro de vaso de reator 20 . O vaso de reator 20 da mesma forma compreende uma abertura selável mostrada em 24 para permitir o vaso de reator 20 ser aberto depois que a reação é concluída para remover o suporte 30. O fechamento 24 pode ser um fechamento atravessado ou um fechamento por pressão ou outros tipos de sistemas de fechamento, contanto que eles sejam suficientemente escassos de ar para manter o gás inerte ou o nível desejado de vácuo dentro de vaso de reator 20.

Aparato 10 também compreende pelo menos um alimentador 40, e preferivelmente uma pluralidade de alimentadores 40a e 40b, para alimentar os reagentes, mais especificamente a porção degradável, no vaso de reator 20 . Como ilustrado nas Figs. 1 e 2, dois alimentadores 40a e 40b são fornecidos, embora seja antecipado que outros alimentadores podem ser empregados dependendo da natureza da porção/porções degradável(veis) introduzida(s) no vaso 20 e, especialmente, nas nanopartículas de catalisador de produto final desejadas. Alimentadores 40a e 40b podem ser alimentados através de aparato de bombeamento adequado para a porção degradável tal como bombas venturi ou similares (não mostradas).

Como ilustrado na Fig. 1, o aparato 10 também compreende uma fonte de energia capaz de causar a decomposição da porção degradável. Nas modalidades ilustradas na Fig. 1, a fonte de energia compreende uma fonte de aquecimento, tal como uma lâmpada de aquecimento 50, embora outras fontes de aquecimento radiantes também possam ser empregadas. Além disso, como discutido acima, a fonte de energia pode ser uma fonte de energia eletromagnética, tal como luz infravermelha, visível ou ultravioleta, energia de microondas, ondas eletromagnéticas ou outras formas de energia, visto que ficaria familiar ao técnico versado, contanto que a energia empregada seja capaz de causar a decomposição da fração degradável.

Em uma modalidade, a fonte de energia pode fornecer energia que é preferencialmente capaz de acoplar-se ao suporte 30 para facilitar o depósito das nanopartículas de

catalisador produzidas por decomposição da porção degradável sobre o suporte 30. Porém, onde uma fonte de energia tal como calor é empregada, a qual da mesma forma aqueceria o vaso de reator 20, pode ser desejável resfriar o vaso de reator 20 utilizando-se, por exemplo, tubos de resfriamento 52 (mostrados parcialmente desprendidos) tal que o vaso de reator 20 é mantido em uma temperatura abaixo da temperatura de decomposição da porção degradável. Deste modo, a porção degradável não se decompõe nas superfícies do vaso de reator 20 mas de preferência no suporte 30.

Em uma modalidade alternativa ilustrada na Fig. 2, suporte 30 propriamente dito compreende a fonte de energia para decomposição da porção degradável. Por exemplo, um aquecedor de resistência acionado através da conexão 34 pode ser incorporado no suporte 30 tal que apenas o suporte 30 está na temperatura de decomposição da porção degradável, tal que a porção degradável se decompõe no suporte 30 e assim produz nanopartículas de catalisador depositadas no suporte 30. Igualmente, outras formas de energia para decomposição da porção degradável podem ser incorporadas no suporte 30.

Suporte 30 pode ser formado de qualquer material suficiente por ter depósito nele de nanopartículas de catalisador produzidas por decomposição da porção degradável, tal como o óxido de alumínio ou outros componentes de um conversor catalítico automotivo (ou outra máquina de combustão interna), ou o eletrodo ou membrana de uma pilha termelétrica ou célula de eletrólise. Realmente, onde a fonte de

energia é por si mesma embutida em ou associada com o suporte 30, a deposição seletiva das nanopartículas de metal catalíticas pode ser obtida para aumentar a eficiência da reação catalítica e reduzir as ineficiências ou colocação de metal catalítico perdido. Em outras palavras, a fonte de energia pode ser embutida dentro do suporte 30 no padrão desejado para deposição do metal de catalisador, tal que a deposição do metal de nano-escala de catalisador pode ser colocada onde a reação catalítica é desejada. Em uma modalidade, suporte 30 pode ser revestido com um revestimento adesivo ou um fluoroelastômero, que pode ser utilizado para dar propriedades alternativas ao suporte 30. Alternativamente, o suporte 30 pode ser substituído por um dispositivo de coleção para coleção das nanopartículas de metal produzidas, tal como um coletor ciclônico ou centrífugo (não mostrado).

Em outra modalidade da invenção, como ilustrado nas Figs. 3-5, o aparato 100 compreende um vaso de reator de fluxo total 120 que inclui um orifício, denotado 122, para fornecer um gás inerte ou retirar um vácuo do vaso de reator 120 para desse modo criar o fluxo para as porções degradáveis ser reagidas para produzir nanopartículas de catalisador. Além disso, o aparato 100 inclui alimentadores 140a, 140b, 140c que podem ser dispostos em torno da circunferência do vaso de reator 102, como mostrado na Fig. 5, ou, na alternativa, consecutivamente ao longo do comprimento do vaso de reator 120, como mostrado nas Figs. 3 e 4.

Aparato 100 da mesma forma compreende o suporte 130 sobre ou em que nanopartículas de catalisador são depo-

sitadas. Suporte 130 pode ser posicionado nas pernas 132a e 132b ou, no caso de uma fonte de energia ser incorporada no suporte 130, como um aquecedor de resistência, o controle e instalação elétrica para a fonte de energia no suporte 130
5 podem ser fornecidos através da linha 134, como ilustrado na Fig. 4. O suporte 130 pode ser revestido com um revestimento adesivo ou um fluoroelastômero, que pode ser utilizado para dar propriedades alternativas ao suporte 130. Alternativamente, suporte 130 pode ser substituído por um dispositivo
10 de coleção para coleção das nanopartículas de metal produzidas, tal como um coletor ciclônico ou centrífugo (não mostrado).

Como ilustrado nas Figs. 3 e 4, quando o suporte 130 está disposto dentro do vaso de reator de fluxo total
15 120, um orifício 124 é da mesma forma fornecido para remoção do suporte 130 com nanopartículas de catalisador depositadas nele. Além disso, o orifício 124 deve ser estruturado tal que permite o gás inerte alimentado através do orifício 122 e que flui através do vaso de reator 120 emergir o vaso de
20 reator 120 (como mostrado na Fig. 3). O orifício 124 podem ser selado da mesma maneira como o fechamento 24 discutido acima com respeito ao aparato de sistema fechado 10. Em outras palavras, orifício 124 pode ser selado através de um
25 tipos de estruturas de fechamento visto que ficariam familiares ao técnico versado.

Como ilustrado na Fig. 5, entretanto, o suporte 130 pode ser disposto externamente ao vaso de reator 120 no

aparato de reator de fluxo total 100. Nesta modalidade, o vaso de reator de fluxo total 120 compreende um orifício 124 através do qual o suporte 130 como nanopartículas de catalisador é depositado no suporte 130. Deste modo não é mais necessário ganhar acesso ao vaso de reator 120 para remover o suporte 130 tendo nanopartículas de catalisador depositadas nele. Além disso, durante o choque das porções degradáveis para formar as nanopartículas de catalisador no suporte 130, orifício 126 ou suporte 130 pode ser ajustado para fornecer um choque em nanopartículas de catalisador produzidas em certas áreas específicas do suporte 130. Isto é especialmente útil nas circunstâncias onde o suporte 130 compreende o substrato de uso final para as nanopartículas de catalisador tal como o componente de um conversor catalítico ou eletrodo para pilhas termelétricas. Desse modo, as nanopartículas de catalisador são apenas depositadas onde desejado e, eficiência e diminuição de metal catalítico perdido são facilitadas.

Como discutido acima, o vaso de reator 20, 120 pode ser formado de qualquer material adequado para uso na reação fornecida, ele pode resistir a temperatura e/ou pressão à qual a decomposição da porção degradável ocorre. Por exemplo, o vaso de reator deve ser capaz de resistir temperaturas até cerca de 250°C onde o calor é a energia utilizada para decompor a porção degradável. Embora muitos materiais sejam antecipados como sendo adequados, incluindo metais, plásticos, cerâmicas e materiais tal como grafita, preferivelmente vasos do reator 20, 120 são formados de um material

transparente para fornecer observação da reação quando estiver procedendo. Desse modo, o vaso de reator 20, 120 é preferivelmente formado de quartzo ou um vidro tal como material de marca Pyrex® disponível de Corning, Inc. of Corning, New York.

Na prática da invenção, um fluxo de um gás inerte tal como argônio ou um vazio é retirado do vaso de reator 20, 120 e uma corrente de porções degradáveis é alimentada no vaso de reator 20, 120 por alimentadores 40a, 40b, 140a, 140b, 140c, em que pelo menos um da natureza da porção degradável introduzida no vaso de reator através de cada alimentador, a taxa de alimentação de cada porção degradável, e a ordem na qual espécies diferentes são alimentadas no vaso de reator são controladas. As porções degradáveis podem ser qualquer metal que contém a porção tal como um composto organometálico, um complexo ou um composto de coordenação, tal como uma carbonila de metal que pode ser decomposta por energia nas condições de decomposição desejadas de pressão e temperatura. Por exemplo, se o calor é a fonte de energia, a porção degradável deve ser submetida à decomposição e produção de nanopartículas de metal em temperaturas não maiores que 250°C, mais preferivelmente não maiores que 200°C. Outros materiais, tal como oxigênio, podem da mesma forma ser alimentados no reator 20, 120 para parcialmente oxidar as nanopartículas de metal produzidas por decomposição da porção degradável, para proteger as nanopartículas da degradação. Ao contrário, um material redutor tal como hidrogênio

pode ser alimentado no reator 20, 120 para moderar ou reduzir a oxidação das nanopartículas de catalisador.

A energia para decomposição da porção degradável é em seguida fornecida à porção degradável dentro de vaso de reator 20 , 120 através de, por exemplo, lâmpada de aquecimento 50, 150. Se desejado, o vaso de reator 120 pode da mesma forma ser resfriado resfriando-se as bobinas 52, 152 para evitar o depósito de nanopartículas de catalisador sobre a superfície do vaso de reator 20 , 120 ao invés do suporte 30, 130. Nanopartículas de catalisador produzidas pela decomposição das porções degradáveis são, em seguida, depositadas sobre o suporte 30, 130 para uso.

Desse modo, a presente invenção fornece um meio fácil para produzir nanopartículas de catalisador que têm uma porcentagem alta de partículas principais, e, de fato, que têm uma orientação pré-determinada, sem a necessidade de extremos de temperatura e pressão requeridas por processos da técnica anterior. Além disso, quando um aparato de "fluxo total" é utilizado, o processo é da mesma forma contínuo, fornecendo economias desejadas de escala.

Todas as patentes, pedidos de patente e publicações citados referidos aqui estão incorporados através de referência.

A invenção que é, desse modo, descrita ficará evidente que pode ser variada de muitas maneiras. Tais variações não devem ser consideradas como uma divergência do espírito e escopo da presente invenção e todas as tais modificações visto que ficariam evidentes por alguém versado na

técnica são pretendidas ser incluídas dentro do escopo das seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo, para produzir partículas de catalisador de nano-escala, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

a) alimentação de pelo menos uma porção degradável selecionada a partir do grupo que consiste em compostos organometálicos, complexos de metal, compostos de coordenação de metal e misturas destes em um vaso do reator, em que a natureza da porção degradável introduzida no vaso do reator através de cada alimentador, a taxa de alimentação de cada porção degradável, ou a ordem em que espécies diferentes são alimentadas no vaso do reator é controlada;

b) exposição da porção degradável a uma fonte de energia suficiente para degradar a porção e produzir partículas de catalisador de nano-escala; e

c) deposição das partículas de catalisador de nano-escala em um suporte ou coleta das partículas de catalisador de nano-escala em um coletor.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender a alimentação contínua de pelo menos uma porção degradável selecionada a partir do grupo que consiste em compostos organometálicos, complexos de metal, compostos de coordenação de metal e misturas destes em um vaso do reator.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o controle da natureza da porção degradável introduzida no vaso do reator através de cada alimentador, da taxa de alimentação de cada porção degradável, ou da ordem em que espécies diferentes são alimen-

tadas no vaso do reator permite a pré-determinação dos constituintes ou orientação das partículas principais produzidas.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a porção degradável compreende um metal não nobre.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de que a pelo menos uma porção degradável compreende uma carbonila de metal.

10 6. Processo, de acordo com a reivindicação 5,
CARACTERIZADO pelo fato de que a carbonila de metal compreende uma carbonila de metal não nobre.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de que a temperatura dentro do vaso
15 do reator não é superior a cerca de 250°C.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7,
CARACTERIZADO pelo fato de que um vácuo é mantido dentro do vaso do reator não inferior a cerca de 1 mm.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7,
20 **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma pressão não superior a cerca de 2000 mm é mantida com o vaso do reator.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de que o vaso do reator é formado a partir de um material que é relativamente transparente à e-
25 nergia fornecida pela fonte de energia, quando comparado ao coletor ou às porções degradáveis.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de que a fonte de energia compreende

uma fonte de calor.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o suporte ou o coletor tem incorporado nele um aquecedor de resistência.

5 13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a fonte de energia compreende uma lâmpada de aquecimento.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de também compreender resfriar o va-
10 so do reator.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o suporte é o substrato de uso final para as partículas de metal de nano-escala produzidas.

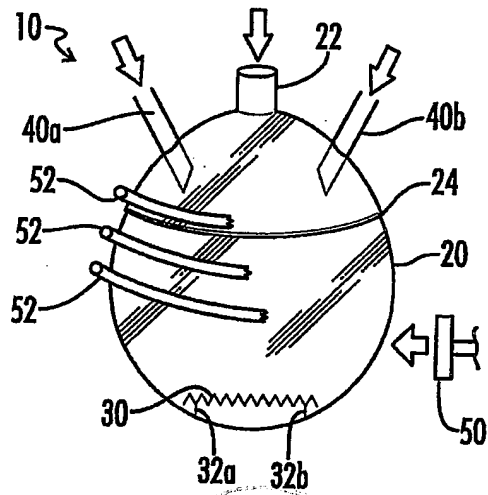
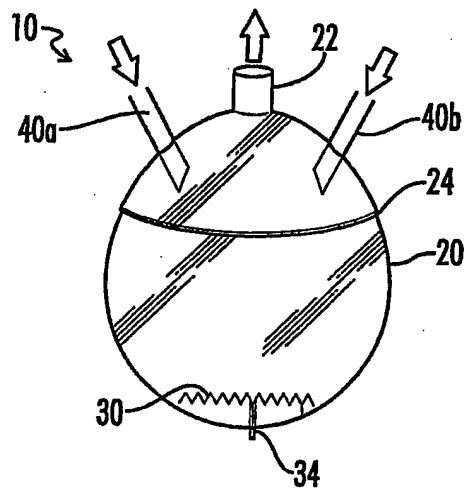
15 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o suporte compreende um componente de um conversor catalítico de motor de combustão interna.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o suporte ou o coletor é po-
20 sicionado dentro do vaso do reator.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que oxigênio é alimentado no vaso do reator para parcialmente oxidar as partículas de metal de
25 nano-escala produzidas por decomposição da porção degradável.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que um material redutor é alimen-

'tado no vaso do reator para reduzir o potencial para oxidação da porção degradável.

**FIG. 1****FIG. 2**

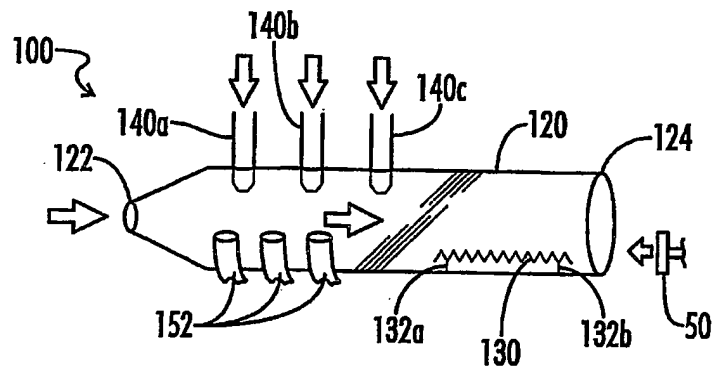


FIG. 3

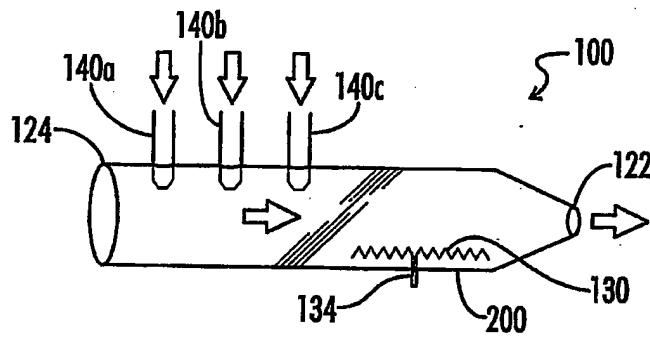


FIG. 4

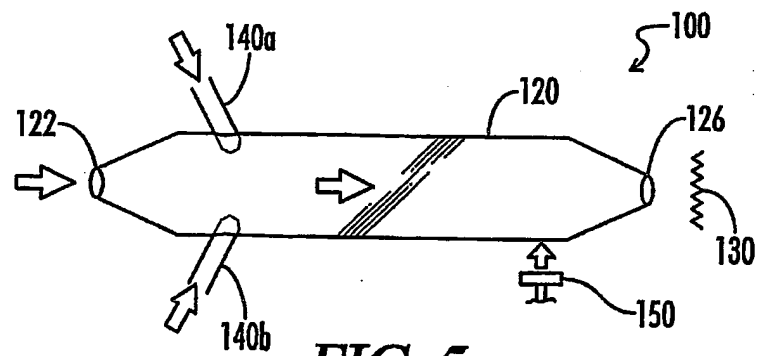


FIG. 5

RESUMO

"PROCESSO E APARATO PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE CATALISADOR CONSTRUÍDO"

Um processo e aparato (10) para produzir partículas de catalisador de nano-escala incluem alimentar pelo menos uma porção degradável selecionada a partir do grupo que consiste em compostos organometálicos, complexos de metal, compostos de coordenação de metal e misturas destes em um vaso do reator (20), em que a natureza da porção degradável introduzida no vaso do reator (20) através de cada alimentador (40), a taxa de alimentação de cada porção degradável, ou a ordem em que espécies diferentes são alimentadas no vaso do reator (20) é controlada; expor a porção degradável a uma fonte de energia suficiente para decompor a porção e produzir partículas de nano-escala; e depositar as partículas de catalisador de nano-escala em um suporte (30) ou em um coletor.