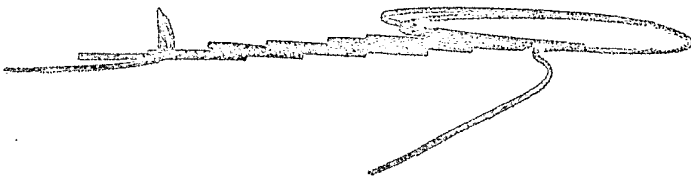


Memória descritiva referente à patente de invenção de DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt 1, República Federal Alemã, (inventores: Dr. Edgar Koberstein, Dr. Bernd Engler, Dr. Rainer Domesle e Dipl. Ing. Herbert Völker, residentes na Alemanha Ocidental), para: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR TRIPLO ISENTO DE PLATINA".

Memória descritiva

A presente invenção refere-se a um catalisador com uma fase activa aplicada sobre óxido de alumínio da série de transição, a qual é formada por 0,03 até 3% em peso de paládio e de ródio com uma proporção ponderal de paládio para ródio de 1:1 até 20:1, contendo ainda dióxido de cério, perfazendo as quantidades em peso de metais nobres, de dióxido de cério e de dióxido de alumínio um total de 100%, o qual é obtido por impregnação do material de suporte, eventualmente estabilizado sobre uma grelha, com uma solução aquosa de um sal de paládio e de ródio, secagem e têmpera a temperaturas superiores a 250° C, eventualmente numa corrente gasosa contendo hidrogénio.

Devido ao facto de ultimamente os preços da platina apresentarem uma subida bastante acentuada, surgiu a necessidade, para os fabricantes de catalisadores destinados à purificação dos gases de exaustão dos motores de combustão in-

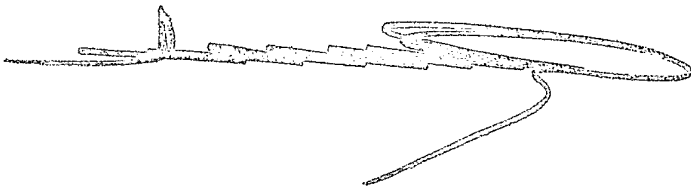


terna, de desenvolver composições de catalisadores contendo ródio, os quais, relativamente aos de platina, permitem obter uma conversão equivalente dos gases prejudiciais presentes nos gases de exaustão dos motores de combustão interna, nomeadamente monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de azoto.

Descobriu-se agora que pode ser realizada a substituição total da platina em formulações contendo ródio se, mantendo as quantidades de metal nobre habitualmente presentes nos mesmos, se substituir a platina por paládio em ligação com uma elevada quantidade de dióxido de cério.

O objecto da invenção é por conseguinte um catalisador com uma fase activa aplicada sobre óxido de alumínio da série de transição, a qual é formada por 0,03 até 3% em peso de paládio e ródio com uma proporção ponderal entre paládio e ródio compreendida entre 1:1 e 20:1, contendo ainda dióxido de cério, totalizando as quantidades em peso de metais nobres, de dióxido de cério e de óxido de alumínio um total de 100%, catalisador este que é obtido por impregnação do material de suporte, eventualmente estabilizado sobre uma grelha, com uma solução aquosa de um sal de paládio e de ródio, secagem e têmpera a temperaturas superiores a 250° C, eventualmente numa corrente gasosa contendo hidrogénio.

O catalisador é caracterizado pelo facto de, quando o óxido de alumínio está presente numa forma de material a granel, conter 5 a 20% em peso de dióxido de cério, de preferência 11 a 20% em peso, e no caso de o óxido de alumínio estar presente como um revestimento sobre um material inerte de suporte alveolar, de cerâmica ou metálico, conter 25 a 50% em peso de dióxido de cério, sendo o óxido de alumínio, antes da impregnação do sal de paládio e de ródio, impregnado com uma solução aquosa do sal de cério ou de, no caso do óxido de alumínio estar presente sobre um material de suporte inerte alveolar, se misturar também o composto de cério na forma de um sólido ao óxido de alumínio, e de o precursor de catalisador assim obtido ser depois temperado, em cada caso, por aquecimento ao ar a uma temperatura compreendida entre 300 e 950° C, de preferência entre 600 e 700° C.



A descrição anterior da invenção diferencia as quantidades de dióxido de cério basicamente em função da forma de aplicação do óxido de alumínio, ou como revestimento (washcoat) sobre um suporte inerte monolítico ou alveolar, ou como um material a granel conformado (esférulas, granulado extrudido, comprimidos ou semelhantes) visto que se verificou que as duas espécies, devido ao seu diferente comportamento de difusão no caso de produto a granel ou no caso de "washcoats", devem ser aditivadas de forma diferente.

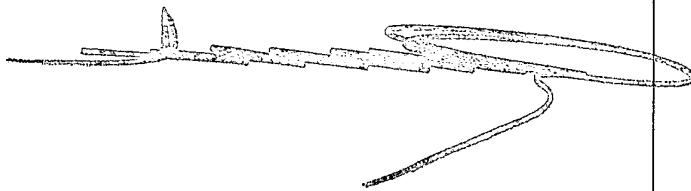
Como óxidos de alumínio da série de transição interessam todas as modificações cristalinas do óxido de alumínio (isoladamente ou em mistura) com exceção de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, podendo a superfície específica de acordo com BET estar compreendida entre 40 e 250 m^2/g .

O peso aparente do material a granel conformado das formas activas referidas, isto é, do óxido de alumínio que promove a catálise, é em média de 500 Kg/m^3 . O dióxido de cério, incorporado por impregnação com soluções aquosas de sais de cério, secagem e calcinação, distribui-se de forma essencialmente uniforme no material de óxido de alumínio.

Para se conseguir por unidade de volume do catalisador a mesma capacidade de armazenagem de oxigénio pelo dióxido de cério, quer no caso de monolitos revestidos com o óxido de alumínio, quer no caso das estruturas alveolares, em que o teor de óxido de alumínio é da ordem de 100 KG/m^3 de volume do catalisador, o teor de cério tem que ser ajustado a uma concentração correspondentemente menor relativamente à do catalisador monolítico.

Surpreendentemente, verifica-se que na combinação tripla Pd/Rh/CeO₂ a função do componente metal nobre no caso da utilização de quantidades comuns de ródio, pode ser colocada ao mesmo nível das formulações comuns contendo platina, ródio e dióxido de cério, desde que se utilizem as quantidades de dióxido de cério mais elevadas recomendadas pela presente invenção. Para os componentes de metal nobre aplicam-se as substâncias de partida habituais na forma de sais solúveis em água.

7



Nos catalisadores de acordo com a invenção, com a finalidade de aumentar a actividade, a estabilidade a altas temperaturas, a chamada estabilidade pobre para composições dos gases de escape de $\lambda > 1$ e a durabilidade em serviço, substituem-se até 20% em peso da quantidade de óxido de alumínio por dióxido de zircónio, óxido de lantânio La_2O_3 , óxido de neodímio Nd_2O_3 , óxido de praseodímio Pr_6O_{11} , óxido de níquel NiO , como substância isolada ou em mistura.

No caso da utilização isolada ou combinada de óxido de níquel NiO consegue-se adicionalmente um aumento de conversão de hidrocarbonetos e da conversão de óxido de azoto em fracções ricas dos gases de escape, e uma redução substancial das emissões indesejáveis de sulfureto de hidrogénio que surgem nas gamas ricas de trabalho (isto é, a $\lambda < 1$).

Para a introdução do importante componente de modificação dióxido de cério CeO_2 nas concentrações elevadas necessárias, além do nitrato de cério, do nitrato de cério e amónio, oxalato de cério, cloreto de cério, carbonato de cério, óxido de cério ou hidróxido de cério e outros componentes de cério, é apropriado sobretudo o acetato de cério (III). Este pode ser utilizado na forma de soluções aquosas de impregnação para a preparação de catalisadores de material a granel e de catalisadores monolíticos ou de material alveolar.

Na preparação deste último tipo há no entanto também a possibilidade de se misturarem ao óxido de alumínio todos os compostos mencionados na forma de substância sólida.

Uma medida comprovada, especialmente para a estabilização da superfície específica do óxido de alumínio activo em serviço prolongado do catalisador, consiste em se estabilizar previamente a grelha de óxido de alumínio por meio de óxidos de metais alcalino terrosos, dióxido de silício, dióxido de zircónio ou por meio de óxidos das terras raras. De acordo com uma variante da invenção faz-se uso deste processo com vantagens.

No âmbito da invenção revela-se ainda conveniente uma medida para separação dos dois metais nobres um do outro, para a manutenção das acções próprias específicas de cada

metal. Por conseguinte, uma variante de realização vantajosa da invenção consiste no facto de, ao se aplicar o óxido de alumínio como revestimento sobre um material alveolar inerte de suporte, se aplicar este óxido de alumínio contendo o dióxido de cério e eventualmente os outros componentes, por meio de uma suspensão aquosa em duas camadas sobre o material inerte de suporte, impregnando-se a primeira camada com a solução aquosa do sal de paládio, secando-se e eventualmente procedendo-se a uma t^{em}pera intermédia, e impregnando-se a segunda camada com a solução aquosa do sal de ródio e secando-se, e submetendo-se então à t^{em}pera o precursor de catalisador assim obtido, eventualmente numa corrente gasosa contendo hidrogénio.

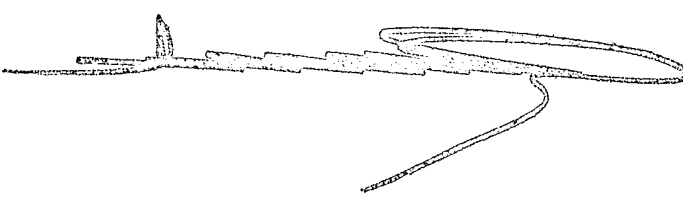
Uma vantagem adicional dos catalisadores triplos de Pd/Rh de acordo com a invenção, com elevado teor de óxido de cério, consiste no facto de, relativamente aos catalisadores tradicionais de Pt/Rh, possuírem uma mais reduzida emissão de sulfeto de hidrogénio nas gamas de serviço ricas.

Um outro objectivo refere-se à utilização do catalisador acima descrito para a conversão simultânea de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxido de azoto dos gases de escape de motores de combustão interna.

A invenção será em seguida elucidada mais pormenorizadamente através de exemplos de realização.

Exemplo 1

Um corpo alveolar de cordierite com 62 células/cm², 102 mm de diâmetro e 152 mm de comprimento foi impregnado por imersão numa suspensão aquosa a 35% que continha γ -Al₂O₃ (120 m²/g) acetato de cério (III) e acetato de zirconilo e na qual estas substâncias estavam presentes numa proporção Al₂O₃ : CeO₂ : ZrO₂ = 58 : 39 : 3, calculada como óxidos. O excesso da suspensão foi eliminado por arrastamento com ar e o monolito revestido, depois da sua secagem a 120° C, foi temperado a 600° C durante 2 horas, formando-se CeO₂ e ZrO₂ a partir dos acetatos. O revestimento assim aplicado compunha-se de 126,5 g de óxido de alumínio, 85 g de óxido de cério e 6,5 g de óxido de zircónio. O



corpo alveolar assim revestido foi em seguida coberto por impregnação com uma solução aquosa que continha 0,88 g de paládio na forma de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e 0,53 g de ródio na forma de RhCl_3 .

Depois da secagem do monolito impregnado com os metais nobres realizou-se uma redução durante 4 horas a 550°C no seio de gás reductor (azoto: hidrogénio = 95 : 5).

Exemplo 2

Preparou-se um catalisador de acordo com o exemplo 1 com a única diferença de neste caso se aplicar 1,18 g de paládio e 0,23 g de ródio.

Exemplo 3

(Exemplo de comparação)

Um corpo alveolar foi impregnado com óxidos da forma descrita no exemplo 1. Seguidamente, em vez de paládio e de ródio mas nas mesmas condições de trabalho, aplicaram-se 1,18 g de platina na forma de H_2PtCl_6 e 0,23 g de ródio na forma de tricloreto de ródio, por impregnação.

Exemplo 4

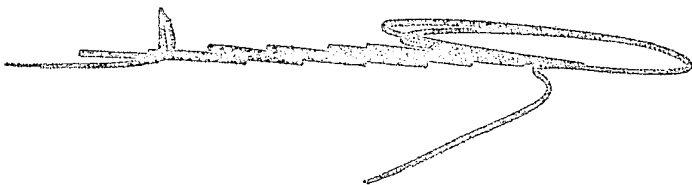
Preparou-se um corpo alveolar correspondente ao exemplo 2 mas com a diferença de neste caso não existir acetato de zirconilo na suspensão.

Exemplo 5

Um corpo alveolar de cerâmica de acordo com o exemplo 2 foi revestido com uma suspensão aquosa a 40% que continha CeO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($120 \text{ m}^2/\text{g}$) na proporção de 39:61. Depois da têmpera aplicaram-se 134,5 g de óxido de alumínio e 85 g de óxido de cério. Os restantes parâmetros da preparação correspondiam aos do exemplo 2.

Exemplo 6

Dos catalisadores preparados de acordo com os exemplos 1 a 5 recortaram-se, paralelamente às células, corpos de



amostra cilíndricos com 38 mm de diâmetro, introduziram-se os mesmos num reactor de câmaras múltiplas e ensaiaram-se com os gases de escape de um motor de combustão interna com vista à sua função como catalisador triplo.

Como motor de ensaio foi utilizado um motor de 4 cilindros com injeção, com 1781 cm³ de cilindrada, equipado com um dispositivo K-JETRONIC da firma Bosch.

Para a avaliação da actividade dos catalisadores a altas temperaturas determinou-se a temperatura à qual, em cada um dos casos, tinham reagido 50% do monóxido de carbono e dos hidrocarbonetos ($\lambda = 1,02$) bem como os óxidos de azoto ($\lambda = 0,985$) presentes no gás de escape.

Seguidamente mediu-se a actividade catalítica a 450° C num teste dinâmico para uma frequência de Wobbel de 1Hz e uma amplitude de oscilação λ de 0,034.

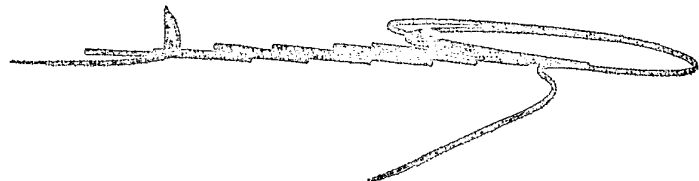
A velocidade espacial foi neste caso de 64 000 h⁻¹. Antes do catalisador a composição dos gases de escape variou do seguinte modo

CO	2,4 -	1,4 Vol.%
HC	450 -	350 ppm
NO _x	2500 -	2000 ppm
O ₂	1,0	Vol.%
CO ₂	13 -	14 Vol.%

Para a avaliação do comportamento em serviço contínuo os catalisadores foram ligados ao motor ao longo de 200 horas com temperaturas de gás de escape compreendidas entre 450 e 850° C.

Os resultados destes ensaios com os catalisadores de acordo com a invenção, conjuntamente com os do catalisador de comparação, figuram no quadro 1.

Tal como mostram os valores determinados, os catalisadores de paládio/ródio de acordo com a invenção preparados segundo os exemplos 1,2,4 e 5, são iguais ao catalisador de platina/ródio do exemplo de comparação 3, tanto recém-preparados co



mo depois de 200 horas de trabalho.

Os exemplos 7 a 9 adiante mostram que os catalisadores triplos de paládio/ródio de acordo com a invenção possuem mesmo uma actividade catalítica superior à de catalisadores triplos de platina/ródio comerciais, tal como estão descritos por exemplo na patente alemã 2 907 106.

Exemplo 7

Um monolito cerâmico com 62 células/cm², 102 mm de diâmetro e 152 mm de comprimento foi tratado por imersão com uma suspensão que continha γ -Al₂O₃ (150 m²/g), acetato de cério e nitrato de zirconilo na proporção, referida aos óxidos, de Al₂O₃ : CeO₂ : ZrO₂ = 65 : 28 : 7.

Depois da remoção do excesso de suspensão por meio de uma corrente de ar o corpo alveolar revestido foi seco a 120° C e activado uma hora a 900° C.

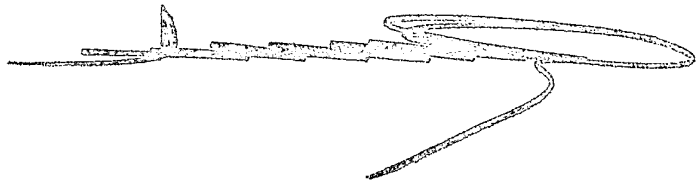
A quantidade do revestimento era de 135 g de óxido de alumínio, 58 g de óxido de cério e 14,5 g de óxido de zirconio. Sobre este monolito dotado de material de suporte aplicaram-se em seguida, a partir de soluções aquosas, 1,47 g de paládio na forma de cloreto de paládio e 0,29 g de ródio na forma de cloreto de ródio, por impregnação. Na sequência da secagem do corpo impregnado a 150° C realizou-se uma redução de duas horas a 500° C numa corrente de hidrogénio.

Exemplo 8

(exemplo de comparação)

O catalisador de comparação correspondia, em medidas e nas condições de preparação, ao catalisador amostra do exemplo 7. Distinguiu-se no entanto daquela pela composição do material de suporte (139 g de óxido de alumínio, 10 g de óxido de cério, 12 g de óxido de zirconio e 6 g de sesquióxido de ferro) que foi aplicado por meio de uma suspensão aquosa de

γ -Al₂O₃ (150 m²/g), acetato de cério, acetato de zirconilo e óxido de ferro Fe₂O₃, bem como pelo facto de em vez de paládio



ser impregnada neste caso a mesma quantidade de platina na forma de H_2PtCl_6 .

Exemplo 9

Os catalisadores preparados de acordo com os exemplos 7 e 8 foram ensaiados sucessivamente no gás de escape de um motor diesel com vista à sua acção como catalisador triplo. As condições do ensaio correspondiam às esquematizadas no exemplo 6 com a excepção de, para a determinação da conversão dinâmica, se trabalhar com uma amplitude de oscilação Λ de 0,068 e uma velocidade espacial de $73000 h^{-1}$.

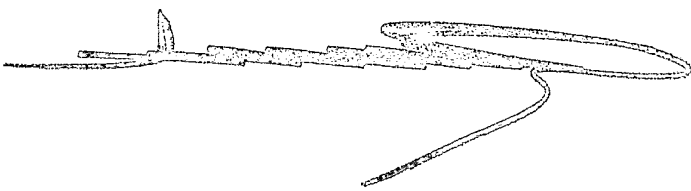
Deste modo foram agora obtidas as seguintes composições do gás de escape:

CO	3,3 -	2,2 Vol.%
HC	510 -	420 ppm
NO _x	1500 -	2100 ppm
O ₂	1,65	Vol.%
CO ₂	12 -	13 Vol.%

A conversão das substâncias prejudiciais pelos catalisadores foram medidas no estado recém-preparado, após 24 horas de têmpera ao ar a $950^\circ C$ e depois de 100 horas de trabalho no motor, ver para o efeito o quadro 2.

No estado recém-preparado o catalisador de paládio/ródio de acordo com a invenção possuía, relativamente ao catalisador de comparação de platina/ródio, no teste dinâmico, taxas de conversão elevadas comparáveis, mas na conversão a 50% apresentou temperaturas superiores e conseqüentemente menores in convenientes.

Ainda mais importantes para a avaliação de um catalisador são, todavia, os resultados obtidos num estado de envelhecimento. Para isso realizou-se primeiro um tratamento térmico de 24 horas a $950^\circ C$ ao ar que permitiu um ensaio da estabilidade do catalisador em serviço contínuo do motor em regime pobre ($\Lambda > 1$) como é prática corrente nos modernos conceitos de catálise tripla.



O catalisador de paládio/ródio de acordo com a invenção, construído com elevado teor de óxido de cério, possui depois disto uma conversão muito superior no teste dinâmico, bem como um melhor comportamento no arranque a cerca de 100° C, do que o catalisador do exemplo de comparação. A conversão a 50% de hidrocarbonetos e óxidos nítricos situavam-se em valores mais do que 450° C acima da gama de medida corrente e por isso já não puderam ser alcançados.

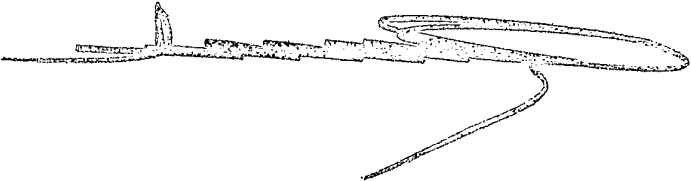
Depois de um envelhecimento adicional de 100 horas do trabalho do motor o teste dinâmico apresentava de novo uma conversão muito superior para o catalisador de paládio/ródio de acordo com a invenção. Na conversão a 50% este excede também nitidamente o catalisador de comparação; isto é documentado em particular pelos índices de NO_x.

Resumidamente, depois destes ensaios exaustivos de utilização técnica determina-se que o catalisador com elevado teor de cério, utilizando a combinação de metais nobres mais económicos paládio e ródio, excede visivelmente o catalisador da técnica actual que utiliza platina e ródio no que se refere à sua actividade nos diversos pontos, e por conseguinte é preferível àqueles.

Exemplo 10

Um corpo alveolar cilíndrico de cordierite com 102 mm de diâmetro, 76 mm de comprimento e uma densidade celular de 62 células/cm² foi revestido por imersão numa suspensão aquosa a 30% que continha um óxido de alumínio estabilizado com cálcio (80 m²/g) e acetato de cério.

O excesso de suspensão foi eliminado por arrastamento com ar sob pressão e o monolito revestido foi seco a 120°C. Este processo de revestimento é eventualmente repetido até se aplicar a quantidade pretendida de revestimento. Seguidamente o monolito revestido é submetido a uma têmpera a 600° C durante 45 minutos, decompondo-se deste modo o acetato de cério e formando-se CeO₂. A quantidade e natureza dos óxidos aplicados está indicada no quadro 3.



O monolito assim revestido é impregnado com uma solução aquosa de cloreto de paládio e nitrato de ródio que contém paládio e ródio na proporção 5:1. A quantidade aplicada de metais nobres é de 1,1 g por catalisador,

À secagem do monolito impregnado com os metais nobres a 150° C segue-se uma redução durante 2 horas numa corrente gasosa (azoto : Hidrogénio = 95 : 5) a 550° C.

Exemplo 11

Preparou-se um catalisador de acordo com o exemplo 10 com a única diferença de a proporção de paládio e ródio ser de 2,5 : 1.

Exemplo 12

Preparou-se um catalisador de acordo com o exemplo 10 com a única diferença de ser escolhida uma proporção de paládio para ródio de 15 : 1.

Exemplos 13 - 16

Os catalisadores de acordo com os exemplos 13 - 16 distinguem-se dos do exemplo 10 apenas pela quantidade aplicada de óxido de cério e de óxido de alumínio.

Exemplo 17

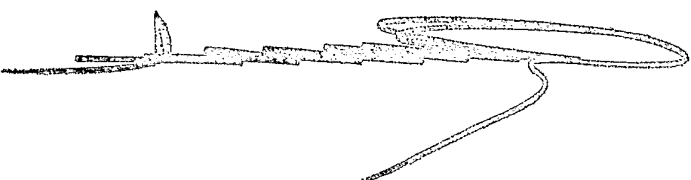
Catalisador preparado de acordo com o exemplo 10 com a diferença de em vez de se utilizar acetato de cério ter sido utilizado óxido de cério sólido (obtido por decomposição térmica de carbonato de cério ao ar a 500° C).

Exemplo 18

Catalisador preparado de acordo com o exemplo 10, contendo a suspensão de revestimento óxido de alumínio com uma superfície específica de 140 m²/g e acetato de lantânio.

Exemplo 19

Catalisador preparado de acordo com o exemplo 10, contendo a suspensão de revestimento óxido de alumínio com uma



superfície específica de $140 \text{ m}^2/\text{g}$, e óxido de níquel.

Exemplo 20

Catalisador preparado de acordo com o exemplo 10 com um óxido de alumínio estabilizado por sílica ($120 \text{ m}^2/\text{g}$).

Exemplo 21

Catalisador preparado de acordo com o exemplo 10 com um óxido de alumínio ($110 \text{ m}^2/\text{g}$) que está estabilizado com uma mistura de óxidos de terras raras (La : Nd : Pr : Ce = 61 : 21 : 8 : 10).

Exemplos 22 e 23

Catalisador preparado de acordo com o exemplo 10 com a única diferença de a temperatura do precursor de catalisador ser realizada a 900°C (1/2 hora) ou a 300°C (4 horas).

Exemplo 24 (exemplo de comparação)

Catalisador preparado de acordo com o exemplo 10 com a diferença de que o revestimento continha menos óxido de cério (utilizado como acetato), continha óxido de alumínio com uma superfície específica de $140 \text{ m}^2/\text{g}$ e adicionalmente sesquióxido de ferro (utilizado como nitrato).

Exemplo 25 (exemplo de comparação)

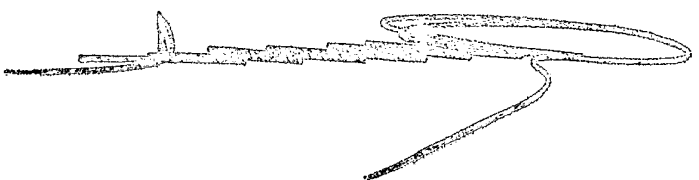
Catalisador preparado de acordo com o exemplo 10 com a diferença de que - tal como no caso de catalisadores triplôs convencionais - terem sido utilizados como fase activa platina (obtida de H_2PtCl_6) e ródio (obtido de tricloreto de ródio).

Exemplo 26

Catalisador preparado de acordo com o exemplo 10 com a única diferença de o catalisador não ser reduzido.

Exemplo 27

Preparou-se um catalisador com estrutura de camadas e medidas, revestimento e teor de metais nobres como descrito no exemplo 10, do seguinte modo:



num primeiro ciclo de preparação aplicam-se $2/3$ da quantidade total de revestimento. O monolito revestido é seco, é temperado ao ar 45 minutos a 600° C e seguidamente é coberto com uma solução de cloreto de paládio, é seco e temperado a 500° C ao ar.

Num segundo ciclo de preparação o monolito contendo paládio recebe o restante $1/3$ do revestimento, é seco e é temperado a 600° C durante 45 minutos. Seguidamente é impregnado com solução de nitrato de ródio, é seco e é reduzido numa corrente gasosa (5% de hidrogénio em azoto) a 550° C durante 2 horas.

Exemplo 28

Prepara-se um catalisador com uma estrutura de revestimento de acordo com o exemplo 27 com a suspensão de revestimento do exemplo 18.

Exemplo 29

Sobre 1 dm^3 de um suporte esférico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (diâmetro de partículas 2 - 4 mm, densidade a granel 540 g/dm^3 , superfície específica $105 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros $0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$) aplicam-se por impregnação 70 g de óxido de cério, 7 g de óxido de lantânio e 3 g de óxido de neodímio. A impregnação é realizada em 2 passos por vasamento, de cada vez, de uma solução aquosa de acetato de cério, acetato de lantânio e acetato de neodímio. Depois de cada passo da impregnação realizou-se uma secagem a 120° C e uma têmpera de 1 hora a 550° C.

Seguidamente aplicaram-se 0,8 g de metal nobre na forma de uma solução aquosa de cloreto de paládio e nitrato de ródio, estando o paládio e o ródio presentes numa proporção ponderal de 2:1. Depois da secagem a 120° C e de uma têmpera ao ar a 450° C reduziu-se o catalisador 1 hora a 550° C com corrente gasosa (azoto : hidrogénio = 95 : 5).

Exemplo 30

Sobre 1 dm^3 de um suporte de esférulas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (diâmetro de partículas 2 - 4 mm, densidade a granel

440 g/dm³, superfície específica 108 m²/g, volume de poros 1,08 cm³/g, pré-estabilizado com 2% de óxido de zircónio) aplicam-se por impregnação por duas vezes com acetato de cério 80 g de óxi- do de cério. As condições de secagem e têmpera correspondiam às do exemplo 29.

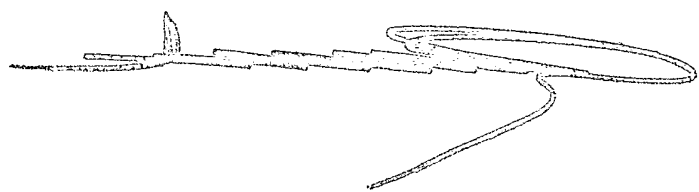
Para a impregnação subsequente com metais nobres utilizaram-se nitrato de paládio e nitrato de ródio. A concen- tração em metais nobres era de 0,6 g/dm³ de catalisador, e a proporção ponderal de paládio para ródio era de 7:1. Depois da secagem a 120° C o catalisador foi submetido à redução a 650° C com corrente gasosa (azoto : hidrogénio = 95 : 5).

Exemplo 31

Os catalisadores de acordo com os ~~exemplos~~ 10 a 30 foram submetidos a um envelhecimento térmico de 24 horas a 950° C ao ar e em seguida foram sujeitos a uma mistura gasosa sintética equivalente aos gases de escape, num ensaio de utili- zação técnica. Para isso cortaram-se dos catalisadores monolíti- cos amostras de ensaio cilíndricas com 25 mm de diâmetro e 75 mm de comprimento que foram colocadas num reactor de ensaio on- de se fizeram as medições com uma velocidade espacial de 50 000 h⁻¹. No que se refere aos catalisadores de material a granel ensaiaram-se quantidades iguais em volume.

Composição do gás de ensaio

CO ₂	14 Vol. %
O ₂	0,75 ± 0,75 Vol. %
CO	1 Vol. % ± 1 Vol. %
H ₂	0,33 Vol. %
C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (2/1)	0,05 Vol. %
NO	0,1 Vol. %
H ₂ O	10 Vol. %
N ₂	Resto



O ensaio dinâmico foi realizado com uma frequência de 1 Hz a 400° C. O comportamento ao arranque foi medido a $\lambda = 0,995$ para NO e a $\lambda = 1,01$ para CO e hidrocarbonetos, em cada um dos casos com uma taxa de aquecimento de 30°K/minuto.

Os resultados dos ensaios da actividade catalítica estão resumidos no quadro 4.

Quadro 1 temperatura de arranque e conversão de gases tóxicos no teste de Wobbel dos catalisadores de acordo com os exemplos 1 a 5

Catalisador do exemplo	50% de reacção a T °C				Conversão em % a $\lambda=0,995$				
	recém-preparado		200 h ao Motor		recém-preparado		200 h ao motor		
	CO ¹⁾	HC ¹⁾	NO _x ²⁾	CO ¹⁾	HC ¹⁾	NO _x ²⁾	CO	HC	NO _x
1	295	297	287	300	306	294	99	93	99
2	304	304	309	305	307	310	99	93	97
3 (ex. de com paração)	300	297	305	302	303	312	98	93	98
4	306	308	317	306	310	320	98	93	97
5	309	310	315	307	312	317	98	93	96

1) $\lambda = 1,02$

2) $\lambda = 0,984$

QUADRO 2 Comparação das actividades catalíticas

		Catalisador do	
		Exemplo 7	Exemplo 8 (compara- ção)
Recente			
T° C	50% CO	303° C	279° C
	50% HC	306° C	285° C
	50% NO _x	323° C	290° C
Conversão	CO	97 %	96 %
$\lambda = 0,995$	HC	95 %	98 %
	NO _x	96 %	94 %
Envelhecimento 24 h ao ar			
T° C	50% CO	347° C	448° C
	50% HC	354° C	n.e.
	50% NO _x	379° C	n.e.
Conversão	CO	89 %	43 %
$\lambda = 0,995$	HC	93 %	32 %
	NO _x	65 %	13 %
100 h de envelhecimento no motor			
T° C	50% CO	341° C	356° C
	50% HC	351° C	357° C
	50% NO _x	378° C	448° C
Conversão	CO	75 %	58 %
$\lambda = 0,995$	HC	86 %	70 %
	NO _x	53 %	42 %
n.e. 50% de conversão superior a 450° C			

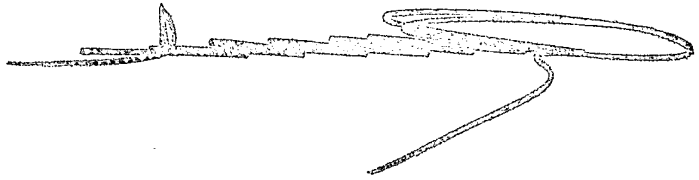
QUADRO 3 Composição dos catalisadores dos exemplos 10 - 28

Ex.	Composição de revestimento em gr. por monolito		Relação dos metais nobres na fase activa
	Al ₂ O ₃	CeO ₂ outros aditivos	
10	64	36 2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
11	63	36 2 CaO	Pd : Rh = 2,5 : 1
12	64	36 2 CaO	Pd : Rh = 15 : 1
13	66	10 2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
14	64	23 2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
15	54	48 1,8 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
16	32	64 1 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
17	65	35 2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
18	64	36 8 La ₂ O ₃	Pd : Rh = 5 : 1
19	64	36 2 NiO	Pd : Rh = 5 : 1
20	65	35 2,3 SiO ₂	Pd : Rh = 5 : 1
21	66	36 4 SE-Oxido	Pd : Rh = 5 : 1
22	65	36 2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
23	64	36 2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1

l . . .

QUADRO 3 (Cont.) Composição dos catalisadores dos exemplos 10-28

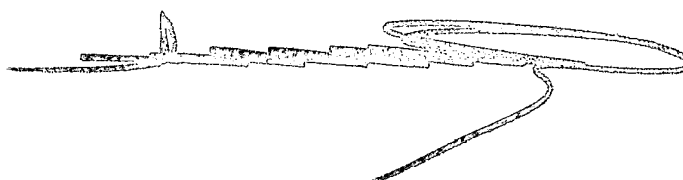
Ex.	Composição de revestimento em gr. por monolito			relação dos metais nobres na fase activa
	Al ₂ O ₃	CeO ₂	outros aditivos	
24	68	8	3 Fe ₂ O ₃	Pd : Rh = 5 : 1
25	65	36	2 CaO	Pt : Rh = 5 : 1
26	65	36	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
27	64	36	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
28	64	36	8 La ₂ O ₃	Pd : Rh = 5 : 1



QUADRO 4 Comportamento no arranque e conversão de gases tóxicos no teste dinâmico para os catalisadores de acordo com os exemplos 10 a 30

Exemplo	Temperatura de arranque 50% de reacção a T° C		conversão em % a $\lambda=0,995$			
	CO*	HC*	NO**	CO	HC	NO _x
10	251	271	260	91	93	99
11	235	256	240	92	94	100
12	282	303	295	99	91	96
13	279	291	275	80	90	81
14	271	282	270	85	90	86
15	268	280	273	84	89	85
16	301	323	309	78	80	80
17	255	275	268	87	94	84
18	248	265	257	91	93	99
19	250	270	257	92	94	99
20	253	274	263	91	93	99
21	251	274	262	90	93	99
22	252	273	258	90	93	99

||
||
||

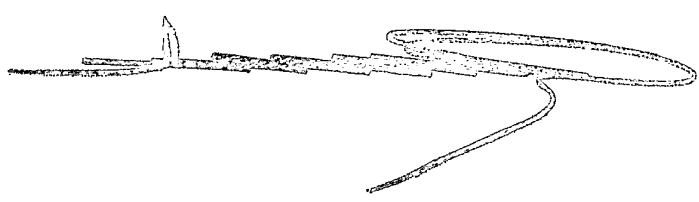


QUADRO 4 (continuação)

Exemplo	Temperatura de arranque 50% de reacção a T° C			conversão em % a $\lambda=0,995$		
	CO*	HC*	NO _x **	CO	HC	NO _x
23	250	270	262	90	92	99
24	285	308	301	84	87	89
25	312	347	323	90	78	95
26	253	275	264	90	92	98
27	248	265	255	92	94	99
28	247	267	258	92	94	99
29	273	285	281	91	93	99
30	275	288	284	90	92	98

* CO e hidrocarbonetos a $\lambda = 1,01$

** NO a $\lambda = 0,995$



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para preparação de um catalisador com uma fase activa aplicada sobre óxido de alumínio da série de transição, a qual é formada por 0,03 até 3% em peso de paládio e ródio com uma proporção ponderal de paládio para ródio compreendida entre 1:1 até 20:1, contendo ainda dióxido de cério, perfazendo as quantidades em peso de metais nobres, de dióxido de cério e de óxido de alumínio um total de 100%, caracterizado pelo facto de o catalisador ser obtido por impregnação do material desuporte, eventualmente estabilizado sobre uma grelha, com uma solução aquosa de um sal de paládio e de ródio, secagem e têmpera a temperaturas superiores a 250° C, eventualmente numa corrente gasosa contendo hidrogénio, e pelo facto de o catalisador, quando o óxido de alumínio está presente numa forma de material a granel conter 5 a 20% em peso de dióxido de cério, e no caso de o óxido de alumínio estar presente como um revestimento sobre um material inerte de suporte alveolar, de cerâmica ou metálico, conter 25 a 50% em peso de dióxido de cério, sendo o óxido de alumínio, antes da impregnação com a solução do sal de paládio e de ródio, impregnado com uma solução aquosa do sal de cério ou de, no caso de o óxido de alumínio estar presente sobre um material de suporte inerte alveolar, se misturar também o composto de cério na forma de um sólido ao óxido de alumínio, e de o precursor de catalisador assim obtido ser depois temperado em cada caso por aquecimento ao ar a uma temperatura compreendida entre 300 e 950° C, de preferência entre 600 e 700° C.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se obter um catalisador no qual até 20% em peso da quantidade de óxido de alumínio está substituída por dióxido de zircónio, óxido de lantânio, La_2O_3 , óxido de neodímio Nd_2O_3 , óxido de praseodímio Pr_6O_{11} , óxido de níquel NiO,

como substância isolada ou em mistura.

- 3ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de se obter um catalisador no qual o dióxido de cério é aplicado como acetato de cério (III).

- 4ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se obter um catalisador no qual a grelha de óxido de alumínio está estabilizada por óxido de metal alcalino terroso, dióxido de silício, dióxido de zircónio ou por óxidos das terras raras.

- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de se obter um catalisador tal que na deposição do óxido de alumínio como revestimento sobre um material alveolar inerte de suporte, o dióxido de cério e o óxido de alumínio, eventualmente contendo os outros componentes, são aplicados em duas camadas sobre o material inerte de suporte por meio de uma suspensão aquosa, impregnando-se a primeira camada com solução aquosa de sal de paládio, seca-se e eventualmente submete-se a uma temperatura intermédia, e a segunda camada é impregnada com a solução aquosa do sal de ródio e é seca, e sendo então o precursor de catalisador assim obtido submetido à temperatura, eventualmente numa corrente gasosa contendo hidrogénio.

A requerente declara que o primeiro pedido desta patente foi apresentado na República Federal Alemã, em 30 de Outubro de 1987, sob o nº. P 37 36 811.7.

Lisboa, 28 de Outubro de 1988



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR TRIPLO ISENTO DE PLATINA"

A invenção refere-se a um processo para preparação de um catalisador com uma fase aditiva aplicada sobre óxido de alumínio da série de transição, a qual é formada por 0,03 até 3% em peso de paládio e ródio com uma proporção ponderal de paládio para ródio compreendida entre 1:1 até 20:1, contendo ainda dióxido de cério, perfazendo as quantidades em peso de metais nobres, de dióxido de cério e de óxido de alumínio um total de 100% sendo o catalisador obtido por impregnação do material de suporte, eventualmente estabilizado sobre uma grelha, com uma solução aquosa de um sal de paládio e de ródio, secagem e têmpera a temperaturas superiores a 250° C, eventualmente numa corrente gasosa contendo hidrogénio, e contendo o catalisador quando o óxido de alumínio está presente numa forma de material a granel, 5 a 20% em peso de dióxido de cério, e no caso de o óxido de alumínio estar presente como um revestimento sobre um material inerte de suporte alveolar, de cerâmica ou metálico, conter 25 a 50% em peso de dióxido de cério, sendo o óxido de alumínio, antes da impregnação com a solução do sal de paládio e de ródio, impregnado com uma solução aquosa do sal de cério ou de, no caso de o óxido de alumínio estar presente sobre um material de suporte inerte alveolar, se misturar também o composto de cério na forma de um sólido ao óxido de alumínio, e de o precursor de catalisador assim obtido ser depois temperado em cada caso por aquecimento ao ar a uma temperatura compreendida entre 300 e 950° C, de preferência entre 600 e 700° C.