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

(21) **PI0618153-8 A2**

BRPI0618153A2

(22) Data de Depósito: 13/10/2006
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)

(51) Int.Cl.:
B01J 21/04 2006.01
B01J 23/10 2006.01
B01J 23/40 2006.01
B01J 23/63 2006.01
B01J 37/02 2006.01

(54) Título: **SUPORTE DE CATALISADOR BASEADO EM ALUMINA, E, MÉTODOS PARA CATALITICAMENTE CONVERTER UMA CORRENTE GASOSA DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA E PARA PREPARAR O SUPORTE DE CATALISADOR**

(30) Prioridade Unionista: 31/10/2005 US 11/263242

(73) Titular(es): Basf Catalysts LLC

(72) Inventor(es): XIAOLIN DAVID YANG

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006040130 de 13/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/053283de 10/05/2007

(57) Resumo: SUPORTE DE CATALISADOR BASEADO EM ALUMINA, E, MÉTODOS PARA CATALITICAMENTE CONVERTER UMA CORRENTE GASOSA DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA E PARA PREPARAR O SUPORTE DE CATALISADOR Um suporte de custo baixo útil em reações químicas e artes autonriotivas é formado por reidratação de uma gibsita instantaneamente calcinada em uma solução aquosa ácida. O suporte reidratado pode ser subseqüentemente estabilizado por dopagem com um metal estabilizador tal como lantânio. O suporte de alumina possui estabilidade térmica excelente, tolerância ao sódio alta, atividade alta com carregamento de metal precioso baixo, e área superficial e volume de poro altos.

Pet nº: 020080069435 BR
(08/05/08)
PI0618153-8

"SUPORTE DE CATALISADOR BASEADO EM ALUMINA, E, MÉTODOS PARA CATALITICAMENTE CONVERTER UMA CORRENTE GASOSA DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA E PARA PREPARAR O SUPORTE DE CATALISADOR"

A presente invenção refere-se em geral aos novos suportes baseados em alumina e aos usos dos mesmos em catalisador.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

É bem conhecido que a eficiência de sistemas catalíticos suportados está muitas vezes relacionada com a área superficial sobre o suporte. Isto é especialmente verdadeiro para sistemas usando catalisadores de metal precioso ou outros catalisadores caros. Quanto maior a área superficial, mais material catalítico é exposto aos reagentes e menos tempo e menos material catalítico são necessários para manter uma taxa de produtividade alta.

Alumina (Al_2O_3) é um suporte bem conhecido para muitos sistemas catalíticos. Também é bem conhecido que alumina possui numerosas fases cristalinas tais como alfa-alumina (muitas vezes anotadas como α-alumina ou α-Al_2O_3), gama-alumina (muitas vezes anotada como γ-alumina ou γ-Al_2O_3) bem como uma miríade de polimorfos de alumina. Gama-Al_2O_3 é um refratário de óxido inorgânico particularmente importante de importância tecnológica disseminada no campo de catálise, muitas vezes servindo como um suporte de catalisador. Gama-Al_2O_3 é uma escolha excepcionalmente boa para aplicações catalíticas por causa de uma rede cristalina de espinélio defeituosa que confere a si mesmo uma estrutura que é tanto aberta quanto capaz de área superficial alta. Além disso, a estrutura de espinélio defeituosa possui sítios de cátion vacantes dando à gama-alumina algumas propriedades incomuns. A gama-alumina constitui uma parte da série conhecida como as aluminas de transição, ativadas, assim denominadas por causa de uma série de aluminas que podem sofrer transição para polimorfos diferentes. Santos et al.

(Materials Research, 2000; vol. 3 (4), pp. 104-114) descreveram as aluminas de transição padrão diferentes usando estudos de Microscopia Eletrônica, enquanto que Zhou et al. (Acta Cryst, 1991, vol. B47, pp. 617-630) e Cai et al. (Phys. Rev. Lett, 2002, vol. 89, pp. 235501) descreveram o mecanismo da transformação de gama-alumina para teta-alumina.

Gama-alumina é comumente empregada como um suporte de catalisador para catalisadores industriais e automotivos. Gama-alumina possui uma estrutura de sub-rede de oxigênio empacotada fechada cúbica de face centrada possuindo uma área superficial alta tipicamente de 150-300 m^2/g, um número grande de poros com diâmetros de 3,0 -12,0 nanômetros e um volume de poros de 0,5 a > 1 cm^3/g. Estas características são o que torna a gama-alumina o tipo específico de alumina que é muitas vezes utilizado como um suporte catalítico.

Os óxidos de alumínio e os hidratos correspondentes, podem ser classificados de acordo com o arranjo do retículo cristalino. Algumas transições dentro de uma série são conhecidas; por exemplo, desidratação em temperatura baixa de um tri-hidrato de alumínio (gibsita, $Al(OH)_3$) acima de 100 graus Celsius com a presença de vapor proporciona um mono-hidrato de alumínio (boemita, AlO(OH)). Desidratação continuada em temperaturas acima de 450 graus Celsius acarreta a transformação de boemita para γ-Al_2O_3. Aquecimento adicional pode resultar em uma perda lenta e contínua de área superficial e uma conversão lenta para outros polimorfos de alumina possuindo áreas superficiais muito menores. Assim, quando gama-alumina é aquecida para temperaturas altas, a estrutura dos átomos colapsa de tal modo que a área superficial diminui substancialmente. Tratamento com temperatura mais alta acima de 1.100 graus Celsius finalmente proporciona α-Al_2O_3, um óxido de alumínio mais denso, mais duro muitas vezes usados em abrasivos e refratários. Embora alfa-alumina possua a área superficial mais baixa, ela é a mais estável das aluminas em temperaturas altas. Infelizmente, a estrutura da

alfa-alumina é bem menos adequada para certas aplicações catalíticas por causa de um retículo cristalino fechado, que confere uma área superficial relativamente baixa às partículas de alfa-alumina.

Alumina é ubíqua como suportes e/ou catalisadores para muitos processos catalíticos heterogêneos. Alguns destes processos catalíticos adequados ocorrem sob condições de temperatura alta, pressão alta e/ou pressão de vapor de água alta. A exposição prolongada à temperatura alta tipicamente tal como 1.000 graus Celsius combinada com uma quantidade significativa de oxigênio e algumas vezes de vapor pode resultar em desativação do catalisador pela sinterização do suporte. A sinterização da alumina tem sido amplamente relatada na literatura (veja por exemplo Thevenin et al., Applied Catalysis A: General, 2001, vol. 212, pp. 189-197) e a transformação de fase de alumina devido a um aumento em temperatura operacional é normalmente acompanhada por uma forte diminuição em área superficial. Com o objetivo de prevenir este fenômeno de desativação, várias tentativas têm sido feitas para estabilizar o suporte de alumina contra desativação térmica (veja Beguin et al., Journal of Catalysis, 1991, vol. 127, pp. 595-604; Chen et al., Applied Catalysis A: General, 2001, vol. 205, pp. 159-172).

Por exemplo, é bem sabido que a adição de um metal estabilizador, tal como lantânio, em alumina, um processo conhecido como dopagem metálica, pode estabilizar a estrutura da alumina. Especificamente, U.S. 6.255.358 descreve um catalisador compreendendo um suporte de gama-alumina dopado com uma quantidade de óxido de lantânio, óxido de bário, ou uma combinação dos mesmos efetiva para aumentar a estabilidade térmica do catalisador. A patente descreve um catalisador compreendendo por 100 partes em peso do suporte de cerca de 10-70 partes em peso de cobalto e componentes opcionais, incluindo de cerca de 0,5 a 8 partes em peso de lantana. Similarmente, U.S. 5.837.634 descreve um processo para preparar

uma alumina estabilizada, e.g., gama alumina, de resistência aumentada à perda de área superficial em temperatura alta tal como pela adição de lantana em um precursor boemita-alumina. Em um exemplo, uma mistura de boemita-alumina, ácido nítrico, e estabilizadores tal como nitrato de lantânio, foi dispersada e a mistura foi envelhecida por 4 horas a 177 graus Celsius (350° F). Subseqüentemente, o pó formado foi calcinado por 3 horas a 1.200 graus Celsius.

Em geral, a arte anterior tem focalizado sobre a estabilização de alumina, principalmente de gama-alumina, pelo uso de uma quantidade pequena de lantana, tipicamente abaixo de 10%, e na maioria das práticas entre 1 e 6 % em peso. Em "Characterization of lanthana/alumina composite oxides," S. Subramanian et al., Journal of Molecular Catalysis, Volume 69, 1991, páginas 235-245, foram formados óxidos compósitos de lantana / alumina. Foi verificado que à medida que o carregamento em peso de lantana era aumentado, a área superficial da lantana dispersada no óxido compósito também aumentava e alcançava um platô de carregamento de 8% de La_2O_3. Também foi verificado que a área superficial BET total do óxido compósito diminuiu acentuadamente à medida que o carregamento de lantana era aumentado para acima de 8%. Os óxidos compósitos foram preparados pelo procedimento úmido incipiente no qual a alumina foi impregnada com hexa-hidrato de nitrato de lantânio e os precursores foram secos e então calcinados a 600 graus Celsius por 16 horas.

Para a maioria das composições de alumina dopada com lantana, o lantânio está na forma de óxido de lantânio. Em "Dispersion Studies on the System $La_2O_3A^{\wedge}$-Al_2O_3," M. Bettman et al., Journal of Catalysis, Volume 117, 1989, páginas 447-454, amostras de alumina com concentrações de lantânio diferentes foram produzidas por impregnação com nitrato de lantânio aquoso, seguida por calcinação em várias temperaturas. Foi verificado que até uma concentração de 8,5 μmol de La/m^2, a lantana estava

na forma de uma sobrecamada bidimensional, invisível por XRD. Para concentrações de lantana mais altas, o excesso de lantana formou óxidos cristalinos detectáveis por XRD. Em amostras calcinadas a 650 graus Celsius, a fase cristalina foi óxido de lantânio cúbico. Após calcinação a 800 graus Celsius, a lantana reagiu para formar o aluminato de lantânio, $LaAlO_3$.

Catalisadores automotivos predominantemente utilizam suportes de alumina possuindo estabilidade térmica alta e área superficial alta. Haver área superficial alta é importante para suportar catalisadores e proporcionar os catalisadores com área efetiva suficiente para trabalhar. Por estes motivos, gama-alumina é o tipo de alumina mais usado empregado em aplicações automotivas, químicas e catalíticas de temperatura alta.

Rho-alumina, também conhecida como gibsita instantaneamente calcinada, é um dos membros mais importantes da família de alumina. Os dois aspectos característicos mais notáveis da rho-alumina são sua porosidade alta e seu custo baixo. Contudo, rho-alumina possui sérias desvantagens que limitam a maior utilidade de rho-alumina. Por exemplo, rho-alumina é instável, elevadamente reativa devido à sua energia livre alta, e por causa do processo de desidratação rápida usado para formar a rho-alumina, ela é amorfa. Embora reidratação ajude em algum grau na formação de estrutura de boemita cristalina, ainda, o material resultante largamente possui uma estrutura mal-definida em termos de poros e superfícies que acarreta sua estabilidade térmica baixa. Níveis altos de impureza sódio em rho-alumina adicionalmente debilitam sua utilidade para aquelas aplicações que são muito sensíveis à impureza sódio tal como catálise com metal precioso. Devido a estas desvantagens, rho-alumina não tem sido usada com catalisadores de temperatura alta, e.g., catalisadores de três vias ("TWC").

Catalisadores TWC possuem utilidade em numerosos campos incluindo o abatimento de poluentes óxido de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e hidrocarboneto (HC) de motores de combustão interna, tais

como motores de automóvel e de outros motores que usam gasolina como combustível. Catalisadores de conversão de três vias são polifuncionais porque possuem a capacidade para substancial e simultaneamente catalisar a oxidação de hidrocarbonetos e de monóxido de carbono e a redução de óxidos de nitrogênio. Padrões de emissão para contaminantes óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, e hidrocarbonetos não queimados têm sido ajustados por várias agências governamentais e têm que ser atendidos pelos automóveis novos. Com o objetivo de atender a tais padrões, conversores catalíticos contendo um catalisador TWC estão localizados na linha de gás de exaustão dos motores de combustão interna. Os catalisadores TWC exibindo atividade boa e vida longa compreendem um ou mais metais do grupo da platina, e.g., platina, paládio, ródio, rutênio, e irídio. Estes catalisadores são empregado s com um suporte de óxido refratário de área superficial alta. O óxido de metal refratário pode ser derivado de compostos de alumínio, alumínio, titânio, silício, zircônio e cério, preferivelmente resultando nos óxidos com os óxidos refratários preferidos incluindo pelo menos um de alumina, titânia, sílica, zircônia e céria. Geralmente, os catalisadores TWC são suportados por gama-alumina.

O suporte de catalisador TWC é carregado sobre um substrato ou veículo adequado tal como um veículo monolítico compreendendo uma estrutura favo de mel metálica ou cerâmica refratária, ou partículas refratárias tais como esferas ou balas, segmentos extrusados de um material refratário adequado.

Como enfatizado acima, os óxidos de metal refratários de superfície alta são muitas vezes empregados como um suporte para muitos componentes catalíticos. Por exemplo, materiais de alumina de área superficial alta, também referidos como "gama-alumina" ou "alumina ativada", usados com catalisadores TWC exibem uma área superficial BET (Brunauer, Emmett, e Teller) acima de 60 metros quadrados por grama

("m^2/g"), e muitas vezes de até cerca de 200 m^2/g ou maior. Tal alumina ativada é normalmente uma mistura de fases gama e delta de alumina, mas também pode conter quantidades substanciais de fases eta, kappa e teta de alumina. Óxidos de metal refratários diferentes de alumina ativada podem ser utilizados como um suporte para pelo menos alguns dos componentes catalíticos em um dado catalisador. Por exemplo, céria, zircônia, alfa-alumina e outros materiais a granel são conhecidos para tal uso. Embora muitos destes materiais possuem uma área superficial BET menor do que a da alumina ativada, aquela desvantagem tende a ser compensada pela durabilidade maior do catalisador resultante.

Temperaturas de gás de exaustão podem alcançar 1.000 graus Celsius em um veículo em movimento e tais temperaturas elevadas podem fazer com que alumina ativada, ou outro material de suporte, sofra degradação térmica com uma retração volumétrica acompanhante especialmente na presença de vapor. Durante esta degradação, o metal catalítico torna-se sinterizado sobre o meio suporte encolhido com uma perda de área superficial de catalisador exposta e um correspondente decréscimo em atividade catalítica.

Para prevenir sinterização dos metais catalíticos, o suporte instável é dopado com um metal estabilizador similar ao processo descrito acima. A estabilização de catalisadores TWC é conhecida na arte. Por exemplo Patente U.S. de No. 4.171.288 descreve um método para estabilizar suportes de alumina contra tal degradação térmica pelo uso de materiais tais como zircônia, titânia, óxidos de metal alcalino-terroso tais como bária, cálcia, ou estrôncia, ou óxidos de metal de terra-rara tais como céria, lantana, e misturas de dois ou mais óxidos de metal de terra-rara.

Patente U.S. de No. 4.438.219 descreve um catalisador de alumina, estável em temperaturas altas, para uso sobre um substrato. O material estabilizador é derivado de bário, silício, metais de terra-rara, metais

alcalinos e alcalino-terrosos, boro, tório, háfnio, e zircônio. Óxido de bário, dióxido de silício, e óxidos de terra-rara incluindo lantânio, cério, praseodímio, e neodímio são preferidos. Contato do material estabilizador com um filme de alumina calcinada permite que o filme de alumina calcinada retenha uma área superficial alta em temperaturas mais elevadas.

Patentes U.S. de Nos. 4.476.246, 4.591.578 e 4.591.580 descrevem composições de catalisador de três vias compreendendo alumina, céria, e promotor de óxido de metal alcalino, e metais nobres. Patentes U.S. de Nos. 3.993.572 e 4.157.316 descrevem tentativas para melhorar a eficiência do catalisador de sistemas TWC baseados em Pt/Rh pela incorporação de uma variedade de óxidos de metal, e.g., óxidos de metal de terra-rara tal como céria e óxidos de metal base tais como óxidos de níquel. Patente U.S. de No. 4.591.518 descrevem um catalisador compreendendo um suporte de alumina com componentes catalíticos consistindo essencialmente de um componente lantana, céria, um óxido de metal alcalino, e um metal do grupo da platina. Patente U.S. de No. 4.591.580 descreve um catalisador de metal do grupo da platina suportado em alumina modificado para incluir estabilização de suporte por lantana ou óxidos de terra-rara ricos em lantana, promoção dupla por céria e óxidos de metal alcalino e opcionalmente óxido de níquel.

Patente U.S. de No. 4.294.726 descreve uma composição de catalisador TWC contendo platina e ródio obtida por impregnação de um material suporte de gama-alumina com uma solução aquosa de sais de cério, zircônio e ferro ou misturação da alumina com óxidos de, respectivamente, cério, zircônio e ferro, e então calcinação do material a de 500 graus Celsius a 700 graus Celsius, em ar após a qual o material é impregnado com uma solução aquosa de um sal de platina e um sal de ródio seco e subseqüentemente tratado em um gás contendo hidrogênio em uma temperatura de 250 graus Celsius - 650 graus Celsius. A alumina pode ser

termicamente estabilizada com compostos de cálcio, estrôncio, magnésio ou bário. O tratamento com céria-zircônia-óxido de ferro é seguido por impregnação do material de suporte tratado com sais aquosos de platina e ródio e então por calcinação do material impregnado.

Patente U.S. de No. 4.504.598 descreve um processo para produzir um catalisador TWC resistente à temperatura alta. O processo inclui a formação de uma lama aquosa de partículas de gama-alumina ou alumina ativada e impregnação da alumina com sais solúveis de metais selecionados incluindo cério, zircônio, pelo menos um de ferro e níquel e pelo menos um de platina, paládio e ródio e, opcionalmente, pelo menos um de neodímio, lantânio, e praseodímio. A alumina impregnada é calcinada a 600 graus Celsius e então dispersada em água para preparar uma lama que é revestida sobre um suporte favo de mel e seca para obter um catalisador acabado. Uma discussão completa de TWC pode ser derivada de Patente U.S. de No. 6.777.370, que é aqui incorporada como referência.

Devido às características desvantajosas de rho-alumina, rho-alumina não tem sido usada com TWCs ou outros catalisadores de temperatura alta. TWCs têm usado em sua maior parte os suportes de gama-alumina mais caros devido à área superficial alta, à pureza alta e à estabilidade boa da gama-alumina. Há longo tempo tem sido desejado na arte catalítica proporcionar uma forma de alumina que possui excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, pode ser proporcionada com um conteúdo de metal precioso baixo, mas efetivo, e é barata. Um tal suporte de catalisador teria usos expandidos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, um suporte de catalisador novo é preparado para substituir a gama-alumina e outras aluminas ativas para aplicações de catálise em temperatura alta. O suporte de catalisador novo é feito de uma gibsita instantaneamente calcinada (ou rho-alumina) de custo

baixo por simples tratamento químico e possui excelente estabilidade térmica, alta tolerância a sódio, alta atividade com baixo carregamento de metal precioso, e alto volume de poros e alta área superficial. Nesta invenção, rho-alumina (gibsita instantaneamente calcinada) é reidratada em uma solução aquosa ácida. Melhorias adicionais são obtidas por dopagem da rho-alumina reidratada com um metal estabilizador seguida por calcinação. Uma vez estabilizado, o suporte de catalisador resultante, pode ser efetivamente usado em aplicações de temperatura alta incluindo como um suporte de catalisador para catalisadores TWC.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção é direcionada ao suporte de catalisador de gibsita (ou rho-alumina) instantaneamente calcinada, reidratada, estabilizada e ao método de preparação de tal suporte para uso em processos catalíticos automotivos e químicos. A gibsita (ou rho-alumina) instantaneamente calcinada, reidratada, estabilizada é processada em um suporte de catalisador estável possuindo características similares àquelas de uma gama-alumina e de outras formas de aluminas ativadas. A gibsita (ou rho-alumina) instantaneamente calcinada, reidratada, estabilizada não apenas proporciona um suporte de catalisador de custo baixo devido ao seu processo de manufatura mais simples, mas também oferece uma rota nova de preparação de alumina de grau alto para uso como um suporte de catalisador em temperaturas altas tais como catalisadores de conversão de três vias (TWC).

Gama-alumina de grau alto é obtida principalmente por calcinação de boemita ou pseudo-boemita de pureza alta. Correntemente o processo dominante de preparação de boemita ou de pseudo-boemita é a partir do denominado processo de Ziegler pertencente à Sasol Corporation. No processo de Ziegler folhas de alumínio são primeiro dissolvidas em alcoóis e então hidrolisadas. Boemita ou pseudo-boemita é produzida como um subproduto do processo de Ziegler. Pseudo- boemita de grau baixo também

pode ser obtida pela precipitação de compostos químicos contendo alumínio tal como a reação de aluminato de sódio e sulfato de alumínio. Gama-alumina de grau alto é necessária para TWC e outras aplicações de catalisador de temperatura alta. É elevadamente desejável que se tenha rotas de produção alternativas para produzir substratos de catalisador que podem substituir a alumina de grau alto.

O precursor para a presente invenção começa com rho-alumina, também conhecida com gibsita instantaneamente calcinada. Rho-alumina é uma matéria-prima diferente das matérias-primas boemita ou pseudo-boemita usadas para preparar gama-alumina. Como implicado por seu nome, gibsita instantaneamente calcinada é obtida por uma desidratação rápida, normalmente em tempo de contato de cerca de um segundo com calor, de tri-hidratos de alumínio, tais como gibsita e bayerita, através de aquecimento de tri-hidratos de alumínio em vácuo por um período de tempo mais longo também forma a rho-alumina. Rho-alumina pode ser preparada usando tri-hidrato de alumina ou hidróxido de alumínio. Rho-alumina é vantajosa por ser elevadamente porosa e barata para produzir e é utilizada como adsorventes, catalisadores, e material de suporte catalítico em aplicações catalíticas de temperatura baixa. Contudo, quando gibsita ou bayerita é instantaneamente calcinada, é produzida uma rho-alumina amorfa que não pode ser usada como um suporte catalítico em aplicações de temperatura alta. A natureza amorfa da rho-alumina causa o abaixamento rápido do nível de atividade de rho-alumina em aplicações de temperatura alta. Assim, a rho-alumina não tem sido utilizada como um suporte catalítico do mesmo modo que a gama-alumina porque a estrutura cristalina da gama alumina, e as propriedades acompanhantes de porosidade alta e área superficial alta são favorecidas para uso em aplicações de temperatura alta.

Estas e outras qualidades desvantajosas de rho-alumina podem ser suplantadas com as preparações novas desta invenção para permitir que

rho-alumina funcione efetivamente como um suporte em reações catalíticas em temperatura alta. Por exemplo, reidratação de rho-alumina pode resultar em uma área superficial BET N_2 de até cerca de 400 m^2/g. Isto torna a rho-alumina um adsorvente e catalisador barato e muito efetivo para muitas aplicações industriais de grande escala. Também, estabilização térmica de rho-alumina pela adição de um metal estabilizador tal como lantânio (dopagem com La) seguida por calcinação tem demonstrado melhorias profundas na estabilidade térmica, nas propriedades de superfície, e na tolerância a Na da rho-alumina reidratada.

Normalmente, reidratação de alumina envolve adição de uma lama de rho-alumina em água. No processo da presente invenção, a rho-alumina é reidratada em um ambiente aquoso ácido possuindo um pH geralmente de cerca de 3. O ácido incluído na solução de reidratação pode ser orgânico tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido glicólico, etc., ou inorgânico tal como ácido nítrico. A faixa de pH da solução aquosa usada para a reidratação ácida é preferivelmente de cerca de 1 - 7. Mais preferivelmente, o pH é de cerca de 1 - 5. Bem mais preferivelmente, a faixa de pH da solução usada para reidratação ácida é de 2 - 4. Adição de uma solução aquosa ácida na rho-alumina não apenas reidrata a rho-alumina, mas também deixa a rho-alumina com baixos níveis de impureza sódio.

Rho-alumina não tem sido usada em muitas aplicações catalíticas porque ela possui níveis altos de sódio, geralmente cerca de >2.000ppm. Nesta invenção, a reidratação da rho-alumina com solução aquosa ácida, impurezas sódio são lixiviadas ou diferentemente trocadas ou removidas da alumina. O nível de impureza sódio de acordo com esta invenção geralmente será < 400 ppm, e mais preferivelmente <100 ppm. Após a completitude da lixiviação, a rho-alumina reidratada possuirá um volume de poros mais alto do que o volume de poros da gibsita instantaneamente calcinada, que é de aproximadamente cerca de 200 m^2/g.

O tempo de reação para reidratação de rho-alumina pode ser de 0,5 a 24 horas, preferivelmente 1-8 horas, mais preferivelmente 1-3 horas. A temperatura de reação para a reidratação de rho-alumina usando uma solução ácida varia de 50-120 graus Celsius. Preferivelmente a rho-alumina pode ser reidratada em uma temperatura entre 70 e120 graus Celsius. Mais preferivelmente a rho-alumina pode ser reidratada em uma temperatura entre 80 e120 graus Celsius. Um tempo de reação de 2 horas e temperatura de reação a cerca de 95-100 graus Celsius são preferidos para otimização de porosidade de um ponto de vista prático, embora outras combinações de variáveis de reação devem levar a um produto similar.

É prática comum termicamente estabilizar a alumina com o objetivo de a alumina funcionar como um suporte de catalisador de temperatura alta. Embora a alumina estabilizada com metal tenha sido bem estudada e praticada na arte catalítica, a estabilização de rho-alumina reidratada por dopagem metálica não tem sido intensivamente avaliada nem considerada para uso em aplicações catalíticas. Preferivelmente a rho-alumina reidratada é impregnada com precursores de estabilizador e então calcinada para formar um óxido de metal estabilizado dispersado sobre a alumina. Os metais estabilizadores incluem metais alcalino-terrosos (Mg, Ca, Sr, Ba), boro, silício, fósforo, e metais de terra-rara ou combinações dos mesmos com lantânio como o mais preferido. No caso de fósforo, o precursor de fósforo reage com a alumina para formar estrutura de aluminofosfato de superfície que estabiliza a alumina.

Por exemplo, se lantânio é usado como o metal estabilizador, o lantânio se tornará uniformemente distribuído em toda a rho-alumina conferindo qualidades vantajosas tais como propriedades de resistência à atrição e estabilidade térmica, à rho-alumina reidratada. Embora qualquer composto de metal da série dos lantanídeos possa ser aqui usado, lantânio é o mais comum e mais prático para uso. O lantânio estará presente sozinho no

suporte finalmente preparado ou na composição de catalisador na forma de um óxido, preferivelmente óxido de lantânio. O material de precursor final é um sal de lantânio.

A incorporação do metal estabilizador pode ser realizada quer por impregnação de rho-alumina reidratada com um sal de metal, tal como acetato e nitrato de lantânio, por umectação incipiente; através de secagem por pulverização de uma lama de nitrato de lantânio e rho-alumina reidratada; quer por reação no estado sólido da rho-alumina reidratada com um sal de lantânio tal como carbonato de lantânio a ou acima de 800 graus Celsius.

Na presente invenção, a rho-alumina reidratada é dopada com 0 - 24% em peso de metal estabilizador. Mais preferivelmente 0,1-12% em peso de metal estabilizador é incorporado na rho-alumina reidratada. Ainda mais preferida é a incorporação de 1-12% em peso de metal estabilizador na rho-alumina reidratada. A rho-alumina reidratada também pode ser dopada com quer 3% em peso ou 4% em peso de metal estabilizador.

Após a incorporação do metal estabilizador na rho-alumina reidratada, a rho-alumina reidratada é calcinada. Calcinação ocorre a ou acima de 550 graus Celsius a até cerca de 1.100 graus Celsius, mais preferivelmente de 550 graus Celsius - 850 graus Celsius. A faixa de temperatura de calcinação mais baixa é vantajosa pelo fato de que menos energia é requerida para calcinar a alumina enquanto que ainda é suficiente para queimar os componentes aniônicos tais como nitratos. Além disso, a porosidade da alumina é mantida. Calcinação é necessária para formar a rho-alumina reidratada estável e inerte de modo a não interagir com o catalisador. Como um resultado do processamento da rho-alumina como descrito acima, a rho-alumina reidratada, estabilizada possui boa estabilidade, possui uma área superficial alta e volume de poros elevado e possui a capacidade para manter uma quantidade alta de metais dispersados. De fato, tem sido verificado que a área superficial da rho-alumina reidratada pode ser de mais de $80m^2/g$ após

ser calcinada a 815 graus Celsius (1.500°F). Tipicamente uma área superficial BET de 120 m^2/g e maior tem sido verificada, que se compara com a gama alumina e até mesmo com a gama-alumina dopada com lantânio. Também, o volume de poros de rho-alumina reidratada estabilizada será tipicamente de pelo menos 0,20 cm^3/g, preferivelmente de pelo menos 0,30 cm^3/g, mais preferivelmente de pelo menos 0,35 cm^3/g com volumes de poros acima de 0,40 cm^3/g tendo sido verificados, que é de novo comparável com gama-alumina. Estas melhorias profundas sobre a rho-alumina não tratada permitem que a rho-alumina reidratada estabilizada seja empregada em muitas aplicações catalíticas não previamente consideradas tais como aplicações catalíticas, incluindo as aplicações de temperatura alta que haviam usado principalmente gama-alumina. Tais aplicações de temperatura alta incluem aplicações químicas onde a temperatura varia de 400 -700 graus Celsius, até mesmo de 800 graus Celsius e em aplicações automotivas nas quais temperaturas tão altas quanto cerca de 1.000 graus Celsius são verificadas.

Ao ser capaz de reter quantidades altas de metais dispersados, a rho-alumina estabilizada de custo baixo pode ser usada com qualquer catalisador que utiliza suportes baseados em alumina. Por exemplo, a rho-alumina reidratada dopada com lantânio serve como um suporte para catalisadores empregados em aplicações de temperatura alta requerendo áreas superficiais altas, e.g., catalisadores de três vias (TWC).

O catalisador TWC compreende suporte(s) de óxido refratário usado(s) para suportar metal(ais) precioso(s). Pelo menos um componente metal precioso é utilizado no TWC com componentes metal precioso preferidos selecionados de outro, prata, platina, paládio, ródio, rutênio e irídio, com metais preciosos mais preferidos selecionados de pelo menos um de platina, paládio e ródio. Na presente invenção, a rho-alumina reidratada dopada com La serve como o suporte de óxido refratário usado para suportar os componentes metal precioso. Como mostrado nos exemplos abaixo, a

combinação da rho-alumina reidratada dopada com La com os catalisadores TWC exibe taxas de conversão boas de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio.

As composições catalíticas preparadas pela presente invenção podem ser empregadas para promover reações químicas, tais como hidrogenação, desidrogenação, hidrorrefino, dessulfurização, desidratação, conversão de gás-para-líquido de Fisher-Tropsch, oxicloração, alquilação, hidroformilação, reação de Claus, reação de deslocamento de gás de água, oxidação de amônio, metanação e especialmente a oxidação de materiais carbonáceos, e.g., monóxido de carbono, hidrocarbonetos, compostos orgânicos contendo oxigênio, e semelhantes, a produtos possuindo uma percentagem em peso mais alta de oxigênio por molécula tais como produtos de oxidação intermediários, dióxido de carbono e água, os últimos dois materiais sendo materiais relativamente inócuos de um ponto de vista de poluição de ar.

Aqui, nestas reações químicas, o catalisador ou promotor de catalisador conterá pelo menos um metal precioso, um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, ou um metal base. Metais base adequados incluem titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, zircônio, nióbio, molibdênio, e tungstênio. Os metais serão suportados pela gibsita instantaneamente calcinada estabilizada.

Vantajosamente, as composições catalíticas podem ser usadas para proporcionar remoção de efluentes gasosos de exaustão de componentes de combustível carbonáceos não queimados ou parcialmente queimados tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos, e produtos de oxidação intermediários compostos primariamente de carbono, hidrogênio e oxigênio, ou óxidos de nitrogênio. Embora algumas reações de oxidação ou redução possam ocorrer em temperatura relativamente baixas, são muitas vezes conduzidas em temperaturas elevadas de, por exemplo, pelo menos cerca de

100 graus Celsius, tipicamente cerca de 150 graus Celsius a 900 graus Celsius, e geralmente com a matéria-prima na fase vapor. Os materiais que são submetidos à oxidação geralmente contêm carbono, e podem, portanto, ser chamados de carbonáceos, de natureza quer orgânica quer inorgânica. Os catalisadores são portanto úteis na promoção da oxidação de hidrocarbonetos, componentes orgânicos contendo oxigênio, e monóxido de carbono, e a redução de óxidos de nitrogênio.

Estes tipos de materiais podem estar presentes em gases de exaustão da combustão de combustíveis carbonáceos, e os catalisadores são úteis na promoção da oxidação ou redução de materiais em tais efluentes. A exaustão dos motores de combustão interna operando com combustíveis hidrocarbônicos, bem como outros gases residuais, podem ser oxidados pelo contato com o catalisador e oxigênio molecular que pode estar presente na corrente gasosa como parte do efluente, ou pode ser adicionado como ar ou outra forma desejada possuindo uma concentração de oxigênio maior ou menor. Os produtos da oxidação contêm uma razão em peso de oxigênio para carbono maior do que no material de alimentação submetido à oxidação. Muitos tais sistemas de reação são conhecidos na arte.

Em geral, o método da presente invenção para formar o suporte de catalisador, envolve a obtenção de uma gibsita instantaneamente calcinada comercialmente disponível e a reidratação da gibsita instantaneamente calcinada sob condições ácidas para formar a rho-alumina reidratada. Uma vez obtida a rho-alumina reidratada, ela é estabilizada para aplicações de temperatura alta pela incorporação de metais de estabilização tal como lantânio e é finalmente calcinada.

O suporte de catalisador de rho-alumina reidratada de baixo custo possuindo excelente estabilidade térmica e hidrotérmica pode ser utilizado em qualquer aplicação catalítica que normalmente usa gama-alumina. Como mencionado acima, o presente suporte pode ser utilizado em

aplicações automotivas, aplicações de temperatura alta ou aplicações de processamento químico incluindo e não limitadas à hidrogenação, desidrogenação, hidrorrefino, dessulfurização, desidratação, conversão de gás-para-líquido de Fisher-Tropsch, oxicloração, alquilação, hidroformilação, reação de Claus, reação de deslocamento de gás de água, oxidação de amônio, metanação.

A presente invenção é adicionalmente ilustrada pelos seguintes exemplos que não são intencionados para limitarem o escopo desta invenção.

EXEMPLO 1

Preparação de gibsita instantaneamente calcinada reidratada:

400 g de gibsita (rho-alumina) instantaneamente calcinada, pó CP fabricado por Almatis AC, Inc. de Vidalia, LA, possuindo uma área superficial BET de 268 m^2/g, e 2.500 ppm de impureza Na_2O, foram adicionados em 1.600 g de água deionizada (DI) mantendo agitação. Lentamente 11,9 g de ácido fórmico (98% da VWR) foram adicionados na lama mantendo agitação vigorosa. A lama acidulada foi aquecida para 95 graus Celsius e a temperatura foi mantida por 2 horas com agitação. Após duas horas, a lama foi filtrada e lavada três vezes com água DI quente e o sólido foi seco a 105 graus Celsius durante a noite. A gibsita instantaneamente calcinada reidratada teve uma área superficial de 350-420 m^2/g e impureza Na entre 50 e 500ppm expressada em Na_2O.

EXEMPLO 2

Preparação de gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana (3% de La) por umectação incipiente:

47,6g de $La(NO_3)$ 3-6 H_2O (da Alfa Aesar) foram dissolvidos em 30O g de água DI. Então 55O g de gibsita instantaneamente calcinada reidratada, como formada em Exemplo 1, foi impregnada com a solução acima. O sólido foi seco e calcinado a 815 graus Celsius (1.500°F) em ar por 2 horas, gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana

resultante teve uma área superficial de cerca de 120-150 m^2/g.

EXEMPLO 3

Preparação de gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana (3% de La) por secagem por pulverização:

Foi preparada uma lama de 1.588 g de gibsita instantaneamente calcinada reidratada, como formada em Exemplo 1, 2.223 g de água DI, e 119 g de $La(NO_3)_3.6H2O$ (da Alfa Aesar). A lama foi seca por pulverização e as microesferas foram calcinadas a 815 graus Celsius (1.500°F) em ar por duas horas. A gibsita instantaneamente calcinada reidratada, dopada com lantana resultante teve uma área superficial entre 120 e 150 m^2/g.

EXEMPLO 4

Preparação de gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com sílica (3% de Si) por umectação incipiente:

33 g de sílica coloidal (LUDOX AS-40 da Aldrich) foram diluídos em 106 g de água DI. Então 200 g de gibsita instantaneamente calcinada reidratada, como formada em Exemplo 1, foram impregnados com a solução acima. O sólido foi seco e calcinado a 760 graus Celsius (1400°F) em ar por 2 horas. A gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com sílica resultante teve uma área superficial de cerca de 150-170 m^2/g.

EXEMPLO 5

Preparação de gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com fósforo (3% de P) por umectação incipiente:

2,04g de $(NH_4)H_2PO_4$ (da Aldrich) foram dissolvidos em 10 g de água DI. Então 22,2 g de gibsita instantaneamente calcinada reidratada, como formada em Exemplo 1, foram impregnados com a solução acima. O sólido foi seco e calcinado a 760 graus Celsius (1.400°F) em ar por 2 horas. A gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com fósforo resultante teve uma área superficial de cerca de 120-170 m^2/g.

EXEMPLO 6

Comparação de gibsita instantaneamente calcinada reidratada com gibsita instantaneamente calcinada não-hidratada.

Foram conduzidos testes sobre gibsita instantaneamente calcinada reidratada e gibsita instantaneamente calcinada não-hidratada para comparar o conteúdo de sódio, a área superficial e o volume de poros. A reidratação da gibsita instantaneamente calcinada foi realizada usando solução e ácido fórmico como citada acima.

Tabela 1: Porosidade N_2 e conteúdo de sódio de gibsita instantaneamente calcinada fresca e de gibsita instantaneamente calcinada reidratada

Amostras	Na_2O, ppm	Área superficial BET (m^2/g)	Volume de poros (cm_3/g)
Gibsita instantaneamente calcinada não-hidratada	2.900	296	0,22
Gibsita instantaneamente calcinada reidratada	150	408	0,43

A gibsita instantaneamente calcinada reidratada teve um conteúdo de Na_2O drasticamente menor do que o da amostra não-hidratada. A área superficial BET aumentou cerca de 40% de 296 para 408 m^2/g e o volume de poros quase dobrou de 0,22 para 0,43 cm^3/g.

EXEMPLO 7

Comparação de amostras de alumina.

Foram produzidas amostras de: gibsita instantaneamente calcinada, gibsita instantaneamente calcinada reidratada, gama-alumina, gibsita instantaneamente calcinada dopada com lantânio, gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantânio, e gama-alumina dopada com lantânio. Cada uma das aluminas dopadas foi carregada com 3% de lantânio. Dados foram obtidos de cada uma das seis amostras após serem calcinadas a 815 graus Celsius (1500°F) em ar por duas horas (Fresca) e a 1.093 graus Celsius (2.000°F) em ar por 4 horas (Envelhecida). Tabela 2 abaixo mostra os dados.

Tabela 2

No. Amostras		Área superficial BET(m^2/g)		Volume de poros (cm^3/g)		Diâmetro de poro (nm)	
		815°C	1.093°C	815°C	1.093°C	815°C	1.093°C
1	Gibsita instantaneamente calcinada	100	9	0,24	0,06	10	27
2	Gibsita instantaneamente calcinada reidratada	133	8	0,49	0,06	15	45
3	Gama-alumina	125	16	0,45	0,09	15	23
4	Gibsita instantaneamente calcinada, dopada com La	88	8	0,22	0,08	10	25
5	Gibsita instantaneamente calcinada reidratada, dopada com La	151	44	0,45	0,34	15	43
6	Gama-alumina, dopada com La	132	41	0,44	0,34	14	33

As seis amostras frescas listadas acima apenas mostraram uma variação pequena em porosidade (BET de volume de poros) na temperatura de calcinação moderada de 815 graus Celsius. Por outro lado, uma diferença dramática em porosidade é notada dentre as seis amostras após serem envelhecidas a 1.093 graus Celsius. Apenas na gama-alumina dopada com La (Amostra de No. 6) e na gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com La (Amostra de No. 5) há porosidade suficiente para a alumina ser usada em aplicações de catálise. Na verdade, gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com La (Amostra de No. 5) suplantou a gama-alumina (Amostra de No. 3) significativamente a 1.093 graus C.

Os dados mostram que a dopagem de gibsita instantaneamente calcinada reidratada com 3% de lantânio acarreta um volume de poros alto e uma área superficial elevada. A porosidade alta (área superficial elevada após 1093 graus Celsius torna a gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana um suporte bom capaz de reter uma quantidade alta de metal dispersado devido à área superficial alta. Os dados também indicam que pelo uso de estratégia de estabilização apropriada, tal como incorporação de La, resulta um precursor de alumina de grau baixo possuindo propriedades

mais desejadas do que as de γ-alumina de grau alto.

EXEMPLO 8

Dados de conversão de catalisador TWC: Comparação de catalisadores TWC suportados sobre gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana e catalisadores TWC comerciais suportados sobre gama-alumina não dopada. Todos os catalisadores foram envelhecidos e avaliados em veículo usando o método FTP

Tabela 3

Suporte de alumina	Conversão %			Conteúdo de metal precioso			
	HC	CO	NO_x	Platina	Paládio	Ródio	Metais preciosos totais usados
gama-alumina não dopada	58,2	56,8	57,9	4 g	0 g	2 g	6 gcf
gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana	61,6	63,6	67,9	0 g	2 g	2 g	4 gcf

Como mostrado em Tabela 3, as taxas de conversão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio pelos catalisadores TWC suportados sobre gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana foram melhores do que as taxas de conversão dos catalisadores TWC suportados sobre gama-alumina. Também, o suporte de gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana usou menos metais preciosos e menos platina do que gama-alumina. O uso de metais preciosos, especialmente o uso de platina pela alumina é conhecidamente inflacionário do custo do suporte e deste modo do custo total dos catalisadores TWC.

Aqui a gama-alumina, não-dopada usou um total de 6 gcf, enquanto que a gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana usou um total de 4 gcf. Em particular, a rho-alumina reidratada e dopada com lantana não usou qualquer platina cara, mas a gama-alumina usou quatro gramas de platina. Assim, o suporte de gibsita instantaneamente

calcinada reidratada dopada com lantana custa menos do que o suporte de gama-alumina. Exemplo 6 desta maneira mostra que os catalisadores TWC suportados sobre gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada com lantana dão uma conversão mas alta de HC, CO e NO_x em um carregamento de metal precioso mais baixo do que os catalisadores TWC suportados sobre gama-alumina.

REIVINDICAÇÕES

1. Suporte de catalisador baseado em alumina, caracterizado pelo fato de compreender gibsita instantaneamente calcinada reidratada com uma solução aquosa ácida.

2. Suporte de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a gibsita instantaneamente calcinada reidratada possui um nível de impureza de sódio de < 400 ppm.

3. Suporte de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a gibsita instantaneamente calcinada reidratada está dopada com cerca de 0 - 24% em peso de um metal estabilizador.

4. Suporte de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o metal estabilizador inclui metais alcalino-terrosos, boro, silício, fósforo, metais de terra-rara e suas combinações com lantânio, e no qual a gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada é calcinada e o metal estabilizador está na forma de seu óxido.

5. Suporte de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a área superficial do suporte é maior do que 80 m^2/g, o volume de poros do suporte é de pelo menos 0,20 cm^3/g e compreende pelo menos um catalisador de metal precioso ou de metal base suportado sobre o mesmo.

6. Método para cataliticamente converter uma corrente gasosa de um motor de combustão interna, caracterizado pelo fato de ser pelo contato da corrente com um suporte de catalisador compreendendo gibsita instantaneamente calcinada reidratada com uma solução aquosa ácida e pelo menos um catalisador de metal precioso ou de metal base suportado sobre o mesmo.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a gibsita instantaneamente calcinada reidratada é dopada com 0 - 24% em peso de um metal estabilizador, no qual o metal estabilizador inclui metais alcalino-terrosos, boro, silício, fósforo, metais de terra-rara e suas

combinações com lantânio, e no qual a gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada é calcinada e o metal estabilizador está na forma de seu óxido.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que os metais preciosos proporcionam a conversão de três vias de citada corrente gasosa.

9. Método para preparar o suporte de catalisador, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de: reidratar uma gibsita instantaneamente calcinada com uma solução aquosa ácida, na qual a gibsita instantaneamente calcinada reidratada é reidratada com uma solução aquosa ácida possuindo um pH de cerca de 2-5, a gibsita instantaneamente calcinada reidratada é dopada com cerca de 0 - 24% em peso de um metal estabilizador, e o metal estabilizador inclui metais alcalino-terrosos, boro, silício, fósforo, metais de terra-rara e suas combinações com lantânio.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a gibsita instantaneamente calcinada reidratada dopada é calcinada e 550-1.100 graus Celsius e o metal estabilizador está na forma de seu óxido.

PI 0618153-8

RESUMO

"SUPORTE DE CATALISADOR BASEADO EM ALUMINA, E, MÉTODOS PARA CATALITICAMENTE CONVERTER UMA CORRENTE GASOSA DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA E PARA PREPARAR O SUPORTE DE CATALISADOR"

Um suporte de custo baixo útil em reações químicas e artes automotivas é formado por reidratação de uma gibsita instantaneamente calcinada em uma solução aquosa ácida. O suporte reidratado pode ser subseqüentemente estabilizado por dopagem com um metal estabilizador tal como lantânio. O suporte de alumina possui estabilidade térmica excelente, tolerância ao sódio alta, atividade alta com carregamento de metal precioso baixo, e área superficial e volume de poro altos.