



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 946264 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

B01D053/86 A B01J029/22 B

B01J029/24 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1997.09.26</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1996.10.10 FR 9612386</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1999.10.06</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.04.26</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> GAZ DE FRANCE 23, RUE PHILIBERT DELORME F-75017 PARIS FR</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> CHRISTIAN HAMON FR OLIVIER LE LAMER FR NADÈGE MORIO FR JACQUES SAINT-JUST FR</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ LUÍS FAZENDA ARNAUT DUARTE RUA DO PATROCÍNIO, 94 1350 LISBOA PT</p>
---	---

(54) *Epígrafe:* CATALISADOR EM PARTICULAR DE REDUÇÃO DE NOX E PROCESSO DE REDUÇÃO DE NOX

(57) *Resumo:*

CATALISADOR EM PARTICULAR DE REDUÇÃO DE NOX E PROCESSO DE REDUÇÃO DE NOX

946264

f l A

DESCRIÇÃO

"CATALISADOR, EM PARTICULAR DE REDUÇÃO DE NO_x, E PROCESSO DE REDUÇÃO DE NO_x"

A invenção refere-se a um catalisador de redução de NO_x, assim como a um processo de redução de NO_x.

Conhecem-se numerosos processos de transformação de NO_x em azoto.

Por exemplo, a patente US-A-5 149 512 descreve um processo de redução de NO_x pelo metano, na presença de oxigénio, no qual é utilizado um catalisador constituído por um zeólito em particular de estrutura mordenita com um tamanho de poros compreendido entre 5 e 15 Å, permutado com cobalto.

Todavia, a taxa de conversão de NO_x em azoto é muito baixa, quer dizer próxima de 27% a 450°C. Além disso, este catalisador é permutado com teores elevados de cobalto, mais precisamente com 5,5% de peso de cobalto em relação ao peso total do catalisador.

Por outro lado, o pedido de patente europeia N.º EP-A-0 286 507 descreve a utilização de um zeólito com estrutura mordenita sob a forma de amónio ou de ácido dito de "grandes poros", quer dizer com um tamanho de poros superior a 6,6 Å, para a redução de NO_x na presença de oxigénio. Este documento descreve igualmente a utilização de um zeólito com estrutura mordenita dito de "pequenos poros" quer dizer com um tamanho de poros inferior a 4,4 Å, permutado com cobre para a redução de NO_x na presença de oxigénio. Contudo, no último caso, o amoníaco é utilizado como agente redutor de NO_x. Ora a

f. l. A

utilização e o armazenamento do amoníaco são muito delicados. Além disso, não é feita qualquer menção neste documento da actividade destes catalisadores em termos de percentagem de conversão de NO_x .

O documento EP-A-325 511 descreve a redução catalítica de NO_x com amoníaco e não com metano, não sendo estas duas técnicas de redução comparáveis do ponto de vista dos catalisadores a utilizar. Como catalisadores são utilizadas mordenitas com pequenos poros permutados com Co.

O documento EP-A-O 625 369 descreve catalisadores destinados ainda a outros fins, a saber à decomposição do N_2O . Os catalisadores utilizados podem ser mordenitas com pequenos poros permutadas com - de preferência - Co ou Fe.

O documento EP-A-O 499 286 descreve um processo de redução de NO_x com metano utilizando um zeólito com poros grandes permutado com quantidades bem definidas de cobalto e/ou de paládio.

O documento JP-A-05-115751 assim como o documento JP-A-05-208138 descrevem igualmente catalisadores de redução de NO_x de com metano constituídos por um zeólito com grandes poros compreendendo cobalto e/ou paládio.

A invenção visa obviar os inconvenientes ligados à utilização do amoníaco e ao mesmo tempo a obter melhores taxas de conversão de NO_x .

Para este efeito, a invenção propõe um catalisador de redução de NO_x pelo metano ou qualquer mistura compreendendo maioritariamente metano, caracterizado por ser constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" permutada com Pd opcionalmente em combinação com Co, tal como definido na reivindicação 1.



De acordo com um primeiro modo de realização do catalisador da invenção, o zeólito é permutado com Pd, somente, com um teor em catiões Pd^{2+} compreendido entre 0,4% e 0,6% em peso em relação ao peso total do catalisador.

De acordo com um modo de realização particularmente preferido do catalisador da invenção, o zeólito é permutado com entre 0,4% e 0,6% em peso de Pd sob a forma Pd^{2+} e com entre 1,18% e 3,2% em peso de catiões Co^{2+} , em relação ao peso total do catalisador.

De acordo com uma característica dos catalisadores de acordo com a invenção, o zeólito está sob a forma sódica ou sob a forma de amónio com uma relação Si/Al igual a 5,5.

A invenção propõe igualmente um processo de redução de NO_x pelo metano ou qualquer mistura que contenha maioritariamente metano caracterizado por compreender a colocação em contacto de um meio reaccional compreendendo NO_x e metano com o catalisador de acordo com a invenção.

O processo de redução de NO_x de acordo com a invenção é além disso caracterizado por o meio reaccional conter também oxigénio.

No processo da invenção, o meio reaccional, pode também conter compostos de enxofre.

Outros pormenores, características e vantagens da invenção aparecerão mais claramente no decurso da descrição pormenorizada que se segue e que é feita com referência às figuras em anexo nas quais:

A figura 1 ilustra as percentagens de conversão de NO_x e de CH_4 obtidas com um catalisador de acordo com a invenção constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" permutada com 0,5% em peso de Pd em relação

ao peso total do catalisador, na presença de 10% de oxigénio, em função da temperatura de redução.

A figura 2 ilustra as percentagens de conversão de NO_x e de CH_4 utilizando um catalisador não de acordo com a invenção constituído por um zeólito do tipo mordenita com "pequenos poros" permutada com 1,9% em peso de Co em relação ao peso total do catalisador na presença de 10% de oxigénio, em função da temperatura de redução.

A figura 3 ilustra as percentagens de conversão de NO_x e de CH_4 utilizando um catalisador de acordo com a invenção constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" permutada com 1,9% em peso de Co e 0,6% em peso de Pd, na presença de 10% de oxigénio, em função da temperatura de redução.

O catalisador de redução selectiva de NO_x , de acordo com a invenção é um zeólito de estrutura de mordenita da variedade dita "com pequenos poros" quer dizer que este zeólito não absorve as moléculas de benzeno que têm um diâmetro cinético de cerca de 6,6 Å. Por esta razão, no que se segue e no que precede, um zeólito de estrutura de mordenita será considerado "com pequenos poros" quando o diâmetro destes poros for inferior a 5 Å e será considerado com "grandes poros" quando o diâmetro destes poros for superior a 5 Å.

De preferência, o zeólito de estrutura mordenita tem uma relação molar Si/Al de 5,5. É uma mordenita em pó sob a forma sódica (NaM) ou de preferência sob a forma de amónio (NH_4M). Os catalisadores da invenção são preparados por permuta a partir de uma solução de sais de cobalto, de paládio ou de paládio/cobalto, de forma conhecida.

Os sais utilizados para as permutas em solução aquosa são de preferência o paládio tetramina e o acetato de cobalto.

f L A

Os zeólitos são em seguida de preferência colocados sob a forma de granulados por pastilhagem com cerca de 10% em peso em relação ao peso total do catalisador de um ligante à base de sílica, em seguida granulação e peneiração a 0,5 - 1 mm.

Os catalisadores são em seguida de preferência activados ao ar a 500°C durante duas horas depois avaliados para redução catalítica pelo metano num reactor tubular em aço inoxidável envolto com conchas aquecedoras. A temperatura é controlada com reguladores e a concentração dos diferentes gases à entrada do reactor é assegurada com caudalímetros mássicos. As concentrações em NO e NO₂, nas misturas gasosas, foram medidas por quimiluminescência, e as concentrações em N₂O com raios infravermelhos.

Como já aqui foi referido, foi já utilizado um zeólito com estrutura mordenita de "pequenos poros" para a redução de óxidos de azoto na presença de oxigénio. Contudo, esta redução é efectuada utilizando amoníaco como redutor e o zeólito era permutado com cobre.

Contudo, nenhum resultado quanto à actividade de um tal catalisador era dado em termos de percentagem de conversão de NO_x.

Exemplo comparativo 1

Prepararam-se então dois catalisadores, sendo um constituído por um zeólito com estrutura mordenita de "pequenos poros" permutada com 2,5% em peso de Cu e sendo o outro constituído por um zeólito com estrutura mordenita de "grandes poros" permutada com 2,25% de Cu, como acima descrito. Estes dois catalisadores foram testados quanto às suas actividades de conversão de NO_x em azoto utilizando como redutor amoníaco na presença de 5% de oxigénio.

As condições experimentais foram as seguintes:

f L A

Condições do ensaio	NO : 500 ppm
	NH ₃ : 550 ppm
	O ₂ : 5% em volume em relação ao volume total gasoso
	VVH : 20 000 h ⁻¹
	VVH = velocidade espacial horária

Os resultados são agrupados no Quadro 1 seguinte:

Quadro 1

Catalizador	T°C	Conversão NO _x %
Invenção de "grandes poros" permutada com Cu	150	60,5
	200	99,6
	250	100
Invenção de "pequenos poros" permutada com Cu	200	72,6
	250	94
	300	91

Verifica-se pelos resultados relatados no Quadro 1 que o catalisador constituído por uma mordenita de "grandes poros" permutada com cobre tem uma actividade superior ao catalisador constituído por uma mordenita de "pequenos poros" com a mesma taxa de permuta de cobre, para a redução selectiva de óxidos de azoto pelo amoníaco.

Todavia, apesar dos ensinamentos da técnica anterior e os resultados acima obtidos utilizando um catalisador constituído por uma mordenita de "pequenos poros", verificou-se que, de forma surpreendente, um catalisador de acordo com a invenção constituído por uma mordenita de "pequenos poros" permutada com Pd ou então com Pd e com Cu permitia obter percentagens de conversão de NO_x em N₂ muito superiores às obtidas utilizando um mesmo catalisador, mas constituído por zeólito de "grandes poros", mesmo na presença de água, de oxigénio e mesmo

f l A

compostos de enxofre tal como SO_2 como será a seguir discutido.

Para melhor compreender o objecto e as vantagens da invenção, vão descrever-se agora, a título de exemplos puramente ilustrativos e não limitativos, vários modos de realização.

Exemplo 1:

Actividade de redução de NO_x de um catalisador de acordo com a invenção contendo 0,5% em peso de Pd.

Preparou-se, como descrito anteriormente, um catalisador constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" permutada com 0,5% em peso de Pd em relação ao peso total do catalisador. A mordenita de base era uma mordenita sob a sua forma de amónio. Este catalisador foi em seguida testado nas condições seguintes:

Condições do ensaio	NO : 200 ppm
	CH ₄ : 300 ppm
	O ₂ : 10% em volume em relação ao volume total gasoso
	VVH : 10 000 h ⁻¹
	VVH = velocidade espacial horária

Os resultados em percentagem de conversão de NO_x e de CH_4 em função da temperatura de redução são descritos no Quadro 2 seguinte:

Quadro 2

Temperatura (°C)	Conversão ((%)	
	CH ₄	NO _x
300	18,2%	15,4%
350	52,7%	41,0%
400	92,7%	53,0%

Estes resultados são igualmente ilustrados sob a forma gráfica na figura 1 em anexo.

A partir do Quadro 2 anterior e da figura 1 em anexo, pode ver-se que o catalisador de acordo com a invenção constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" permutada com 0,5% em peso de paládio em relação ao peso total do catalisador apresenta uma boa actividade de redução de NO_x a temperaturas relativamente baixas compreendidas entre 300 e 250°C. O máximo de conversão obtido é de cerca de 53% a 400°C e isto na presença de 10% em volume de oxigénio em relação ao volume total gasoso.

Exemplo 2 (Não conforme com a invenção)

Actividade de redução de NO_x de um catalisador de acordo com a invenção contendo 1,6% em peso de Co.

Preparou-se um catalisador constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" permutada com 1,6% em peso de cobalto em relação ao peso total do catalisador como descrito anteriormente a partir de uma mordenita sob a forma de amónio.

Este catalisador foi em seguida testado nas condições seguintes:

Condições do ensaio	NO : 200 ppm
	CH ₄ : 300 ppm
	O ₂ : 10% em volume em relação ao volume total gasoso
	VVH : 10 000 h ⁻¹
	VVH = velocidade espacial horária

As percentagens de conversão de NO_x e de CH_4 em função da temperatura da reacção de redução são descritas no Quadro 3

f. l. A

seguinte e ilustradas sob a forma de gráfico na figura 2 em anexo.

Quadro 3

Temperatura (°C)	Conversão ((%)	
	CH ₄	NO _x
400	14,0%	24,7%
450	56,0%	61,5%
500	96,0%	64,1%

Pode ver-se a partir do Quadro 3 e da figura 2 que tal catalisador constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" permutada com 1,6% em peso de Co em relação ao peso total do catalisador, tem uma actividade de conversão de NO_x bem superior aos da técnica anterior à mesma temperatura de redução, quer dizer 450°C. assim, a patente US-A-5 149 512 referia uma percentagem de conversão de NO_x de 27% a 450°C com uma mordenita com "grandes poros" enquanto que com o catalisador da invenção se obtém uma percentagem de conversão de NO_x compreendida entre 60 e 65% entre 400 e 450°C na presença de 10% de oxigénio.

Notar-se-á igualmente que na técnica anterior, o zeólito era permutado com 5,5% em peso de Co enquanto que com o presente catalisador, são obtidos melhores resultados de conversão de NO_x modificando somente 1,6% em peso de Co na mordenita com "pequenos poros".

Exemplo 3

Actividade de redução de NO_x de um catalisador de acordo com a invenção contendo 1,6% em peso de Co e 0,47% em peso de Pd.

Foi preparado um catalisador constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" permutada com 1,6% em peso de cobalto e 0,47% em peso de paládio em relação ao peso total do catalisador nas mesmas condições que

f. L. A.

anteriormente descritas a partir de uma mordenita sob a forma de amónio.

Este catalisador foi em seguida testado nas condições seguintes:

Condições do ensaio	NO : 200 ppm
	CH ₄ : 300 ppm
	O ₂ : 10% em volume em relação ao volume total gasoso
	VVH : 10 000 h ⁻¹
	VVH = velocidade espacial horária

Os resultados do teste em termos de percentagem de conversão de NO_x e de CH₄ são descritos no Quadro 4 seguinte e ilustrados sob a forma gráfica na figura 3 em anexo.

Quadro 4

Temperatura (°C)	Conversão ((%)	
	CH ₄	NO _x
300	8,7%	8,3%
350	42%	36,9%
400	100%	70%

Pode ver-se a partir do Quadro 4 e da figura 3 que o catalisador bimetálico Pd/Co tem uma forte actividade num grande intervalo de temperaturas. Refere-se igualmente que a taxa de transformação de NO_x é aumentada a 400°C. Com efeito ela é da ordem de 70% com uma conversão total do metano e isto na presença de 10% de oxigénio.

A fim de se confirmarem as vantagens da utilização, como catalisador de acordo com a invenção, de um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" permutada com paládio ou uma mistura de cobalto e de paládio, em relação ao mesmo

f L A

catalisador que é constituído com um zeólito com "pequenos poros" realizaram-se então os ensaios comparativos seguintes:

Exemplo comparativo N.º2:

Comparação de um catalisador constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" e com um catalisador constituído por um zeólito com "grandes poros", permutados com 0,5% em peso de paládio:

Foram preparados dois catalisadores a partir, respectivamente, de um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" em forma de amónio permutada com 0,5% em peso de paládio em relação ao peso total do catalisador, de Pd e de um zeólito de estrutura mordenita de forma de amónio com "grandes poros" permutada com 0,5% em peso em relação ao peso total do catalisador, de Pd, nas mesmas condições que anteriormente.

Estes catalisadores foram testados nas condições seguintes:

Condições dos ensaios	NO : 200 ppm CH ₄ : 300 ppm O ₂ : 10% em volume em relação ao volume total gasoso VVH : 10 000 h ⁻¹ VVH = velocidade espacial horária
-----------------------	--

Os resultados dos testes são descritos no Quadro 5 seguinte:

f. L. A.

Quadro 5

Referência	Temperatura °C	Conversão NO _x %
Invenção de "grandes poros" (comparativa)	300	21
	350	38
	400	47
Invenção de "pequenos poros"	300	17
	350	41
	400	53

Como pode verificar-se a partir do Quadro 5, o catalisador constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" apresenta uma actividade superior ao catalisador constituído por uma mordenita com "grandes poros".

Exemplo comparativo N.º3:

Comparação de um catalisador constituído por um zeólito de estrutura mordenita sob a forma de amónio com "grandes poros" permutado com 0,55% em peso de Pd e de 2,56% em peso de Co em relação ao peso total do catalisador e de um catalisador constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" sob a forma de amónio permutada com 0,5% em peso de Pd e de 2,51% em peso de Co em relação ao peso total do catalisador.

As condições de preparação dos catalisadores eram idênticas às dos Exemplos anteriores.

Os catalisadores foram testados nas mesmas condições do Exemplo Comparativo N.º 2.

Os resultados dos testes são descritos no Quadro 6 seguinte:

f. l. A

Quadro 6

Referência	Temperatura °C	Conversão NO _x %
Invenção de "grandes poros" (comparativa)	300	7,8
	350	19,2
	400	39,9
	450	31,6
Invenção de "pequenos poros"	300	13,5
	350	38,5
	400	55,2
	450	39,6

Os resultados do Quadro 6 confirmam a vantagem do catalisador bimetálico de acordo com a invenção em relação a um catalisador constituído por um zeólito com "grandes poros" da técnica anterior.

Por fim, para confirmar o efeito sinérgico de Pd e de Co num catalisador da invenção, foram efectuados os ensaios complementares seguintes que colocam em evidência que para um teor em Pd + Co idêntico ao teor em Co, foram obtidos resultados muito superiores com Pd + Co.

Exemplo 4

Foram preparados nas mesmas condições que anteriormente um catalisador (não conforme a invenção) constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" sob a forma de amónio permutada com 1,9% em peso de Co em relação ao peso total do catalisador, um catalisador de acordo com a invenção constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" sob a forma de amónio permutada com 0,6% em peso de Pd em relação ao peso total do catalisador, e um catalisador de acordo com a invenção constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros" sob a

f. L. A.

forma de amônio permutada com 1,2% em peso de Co e 0,6% em peso de Pd em relação ao peso total do catalisador.

Assim o catalisador bimetálico testado tem um teor em Co + Pd equivalente ao teor em Co unicamente do catalisador com Co testado neste exemplo.

As condições dos testes foram as seguintes:

Condições dos ensaios	NO : 200 ppm
	CH ₄ : 300 ppm
	O ₂ : 10% em volume em relação ao volume total gasoso
	VVH : 10 000 h ⁻¹
	VVH = velocidade espacial horária

Os resultados dos testes são descritos no Quadro 7 seguinte:

Quadro 7

Referência	Temperatura °C	Conversão	
		CH ₄ %	NO _x %
Invenção com "pequenos poros" permutadas com 1,9% de Co (comparativa)	400	14	24,7
	450	56	61,5
	500	96	64,1
Invenção de "pequenos poros" permutada com 0,6% de Pd	300	18,2	15,4
	350	52,7	41
	400	92,7	53
Invenção de "pequenos poros" permutada com 1,2% de Co e 0,6% de Pd	300	16	18
	350	48	42
	400	100	66
	450	100	47,5

Como se vê a partir do Quadro 7, com o catalisador bimetálico de acordo com a invenção, é obtida uma taxa de conversão de NO_x de 66% a 400°C. Esta taxa de conversão é

f. L. A.

superior à obtida quer com um catalisador (não conforme com a invenção) permutada unicamente com cobalto quer com um catalisador de acordo com a invenção permutado unicamente com paládio.

Exemplo 5

Foram sintetizados como anteriormente um catalisador (não conforme a invenção) constituído por um zeólito de estrutura mordenita, sob a forma de amónio com "pequenos poros" permutada com 3,2% em peso de cobalto em relação ao peso total do catalisador e um catalisador de acordo com a invenção constituído por um zeólito de estrutura mordenita sob a forma de amónio com "pequenos poros" permutada com 2,8% em peso de Co e 0,4% em peso de paládio em relação ao peso total do catalisador.

Os resultados dos testes são descritos no Quadro 8 seguinte:

Quadro 8

Referência	Temperatura °C	Conversão CH ₄ %	Conversão NO _x %
Invenção com "pequenos poros" permutadas com 3,2% de Co (comparativa)	400	33,3	31,6
	450	86,0	49,2
	500	100	39,9
Invenção de "pequenos poros" permutada com 2,8% de Co e 0,4% de Pd	300	18,7	15,4
	350	60	41,3
	400	100	58,2
	450	100	47,2

Os resultados descritos no Quadro 8 confirmam o efeito sinérgico obtido com o catalisador bimetálico da invenção permutado com Co e Pd, em termos de actividade de conversão de NO_x.

f l A

Exemplo 6

Influência do oxigênio sobre a actividade do catalisador bimetálico da invenção

Foi preparado como anteriormente um catalisador constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros", sob a forma de amónio, permutada com 0,59% em peso de Pd e 1,18% em peso de Co em relação ao peso total do catalisador.

Este catalisador foi testado com uma mistura reaccional contendo quantidades crescentes, até 10% em volume de oxigênio em relação ao volume total da mistura reaccional.

As condições dos testes foram as seguintes:

Condições dos ensaios	NO : 200 ppm
	CH ₄ : 300 ppm
	O ₂ : 10% em volume em relação ao volume total gasoso
	T° : 400°C
	VVH : 10 000 h ⁻¹
	VVH = velocidade espacial horária

Os resultados dos testes são descritos no Quadro 9 seguinte:

Quadro 9

0,2%	CONVERSÃO %	
	CH ₄ %	NO _x %
0	58,7	100
1	72,7	59
2	74	57
4	87,3	56
6	94	55
8	96,7	55
10	100	55

f. L. A.

Verifica-se a partir do Quadro 9 que com o catalisador do tipo bimetálico de acordo com a invenção, a taxa de conversão de NO_x é total na ausência de oxigénio. Este resultado é surpreendente em relação a outros sistemas catalíticos da técnica anterior que não permitiam obter um tal resultado na ausência de oxigénio.

Vê-se igualmente que se obtêm sempre excelentes taxas de conversão de NO_x mesmo na presença de 10% de oxigénio. Além disso, a taxa de conversão de NO_x na presença de 10% de oxigénio é sensivelmente equivalente à taxa de conversão de NO_x mesmo na presença somente de 1% de oxigénio.

Exemplo 7

Influência da água sobre a actividade do catalisador bimetálico da invenção

Foi preparado como anteriormente um catalisador de acordo com a invenção constituído por um zeólito de estrutura mordenita com "pequenos poros", sob a forma de amónio, permutada com 0,50% em peso de Pd e 2,56% em peso de Co em relação ao peso total do catalisador. Este catalisador corresponde sensivelmente ao catalisador do Exemplo 3. Este catalisador foi testado com uma mistura reaccional contendo entre 0% e 10% de água.

As condições dos testes foram as seguintes:

Condições dos ensaios	NO : 200 ppm
	CH ₄ : 300 ppm
	O ₂ : 10% em volume em relação ao volume total gasoso
	H ₂ O : 0%, 3% e 10% em volume em relação ao volume total gasoso
	VVH : 10 000 h ⁻¹
	VVH = velocidade espacial horária

f l A

Os resultados dos testes são descritos no Quadro 10 seguinte:

Quadro 10

Temperatura de conversão em °C	Conversão dos NO _x %		
	0 % H ₂ O	3 % H ₂ O	10 % H ₂ O
350	38,5	28,6	26,2
400	55,2	53,3	41,4
450	39,6	39,5	39,5

Os catalisadores são em geral muito sensíveis à presença de água.

Contudo os resultados descritos no Quadro 10 mostram que o catalisador de acordo com a invenção perde apenas pouca actividade na presença até 10% em volume de água a temperaturas de conversão de 350° e 400°C e, pelo ao contrário, ele não perde qualquer actividade a 450°C.

Exemplo 8

Influência da presença de compostos de enxofre sobre a actividade do catalisador bimetálico da invenção

Sabe-se que os catalisadores têm uma muito forte sensibilidade aos "venenos sulfurados".

O catalisador do Exemplo 6 foi então testado na presença de 3% em volume, em relação ao volume gasoso total, de água e de 0,50 ppm e 500 ppm de SO₂, respectivamente.

As condições dos testes foram as seguintes:

f. L. A.

Condições dos ensaios	NO : 200 ppm
	CH ₄ : 300 ppm
	O ₂ : 10% em volume em relação ao volume total gasoso
	H ₂ O : 3% em volume em relação ao volume total gasoso
	VVH : 10 000 h ⁻¹
	VVH = velocidade espacial horária

Os resultados dos testes são descritos no Quadro 11 seguinte:

Quadro 11

Temperatura de reacção em °C	Conversão dos NO _x %		
	3 % H ₂ O + 0 ppm SO ₂	3 % H ₂ O + 50 ppm SO ₂	3 % H ₂ O + 500 ppm SO ₂
350	28,6	32	19,2
400	53,3	56,5	36,8
450	39,5	41,2	37,5

Vê-se a partir dos resultados do Quadro 11 que o catalisador bimetálico da invenção conserva a sua actividade mesmo na presença de 50 ppm de SO₂ qualquer que seja a temperatura de conversão. Melhor, a 450°C o catalisador da invenção conserva a sua actividade mesmo na presença de 500 ppm de SO₂.

A partir dos resultados dos Exemplos 6 a 8, observa-se que o catalisador bimetálico de acordo com a invenção é muito pouco sensível à água e ao SO₂, e também que nas condições em que um catalisador de acordo com a invenção contendo apenas Co se desactivava.

O catalisador bimetálico de acordo com a invenção apresenta portanto numerosas vantagens e é um modo particularmente preferido desta.

f. L. A.

Exemplo 9

Influência da concentração em NO sobre a actividade do catalisador bimetálico de acordo com a invenção

O mesmo catalisador dos Exemplos 6 e 8 foi testado na presença de até 600 ppm de NO.

As condições dos testes foram as seguintes:

Condições dos ensaios	CH ₄ /NO	1,5
	O ₂	10% em volume em relação ao volume total gasoso
	VVH	10 000 h ⁻¹
	VVH	velocidade espacial horária

Os resultados dos testes são descritos no Quadro 12 seguinte:

Quadro 12

Temperatura de conversão em °C	Conversão dos NO _x %	
	200 ppm NO	600 ppm NO
350	38,5	50,3
400	55,2	78
450	39,6	71,7

Vê-se a partir dos resultados do Quadro 12 que o catalisador bimetálico de acordo com a invenção tem uma actividade de conversão de NO_x excelente, igualmente na presença de fortes concentrações em NO.

Exemplo 10

Influência da concentração em Co e Pd sobre a actividade dos catalisadores de acordo com a invenção

f. L. A.

Finalmente, a fim de melhor evidenciar as excelentes propriedades dos catalisadores de acordo com a invenção, apresentam-se no Quadro 13 seguinte os resultados dos testes efectuados nestes catalisadores.

Condições dos ensaios	NO	200 ppm
	CH ₄	300 ppm
	O ₂	10% em volume em relação ao volume total gasoso
	VVH	10 000 h ⁻¹
	VVH	velocidade espacial horária

Quadro 13

Catalisador de invenção de pequenos poros permutada com		Temperatura de conversão em ° C							
		300		350		400		450	
		% conversão		% conversão		% conversão		% conversão	
% Pd	% Co	CH ₄	NO _x	CH ₄	NO _x	CH ₄	NO _x	CH ₄	NO _x
0,37(*)	0			26,2	21,2	59,2	32,7	100	34,7
0,5	0	18,2	15,4	52,7	41,0	92,7	53,0		
0,6	0	18,2	15,4	52,7	41,0	92,7	53,0		
0	1,13(*)					11,8	13,1	25,4	22,2
0	1,6(*)					14,0	24,7	56,0	61,5
0,36(*)	2,81	18,7	15,4	60	41,3	100	58,2	100	47,2
0,4	2,80	18,7	15,4	60,9	41,3	100	58,2	100	47,2
0,46	2,45			82,4	41,8	100	50	100	39,5
0,47	1,6	8,7	8,3	42	36,9	100	70		
0,50	2,51	14	13,5	55,3	38,5	100	55,2	100	39,6
0,59	1,18	16	18	48	42	100	66	100	47,5
0,60	2,20	10,6	13,7	60,9	47,1	100	66,7	100	50
0,60	1,90	8,7	8,3	42	36,9	100	70	100	47,5
0,60	1,2	16	18	48	42	100	66		
0,44	3,17	36,7	33,7	96,8	52,6	100	46,5		

(*) ensaios comparativos

Obviamente, a invenção não é em nada limitada aos modos de realização descritos e ilustrados que foram apresentados apenas como exemplos.

Lisboa, 18 de Julho de 2001

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, consisting of a vertical line on the left, a horizontal line in the middle, and a stylized 'A' on the right.

f. l. A

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador de redução de NO_x , com metano ou qualquer mistura contendo maioritariamente metano, constituído por um zeólito de estrutura mordenita tendo um diâmetro de poros inferior a 5 Å, sendo o referido zeólito permutado com entre 0,4% e 0,6% em peso de Pd sob a forma de Pd^{2+} , opcionalmente, em combinação com entre 1,18% e 3,2% em peso de Co sob a forma de Co^{2+} , em relação ao peso total do catalisador.
2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1 no qual o zeólito está sob a forma sódica ou sob a forma de amónio com uma relação molar Si/Al igual a 5,5.
3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1 ou 2 no qual o zeólito é permutado somente com Pd.
4. Catalisador de acordo com a reivindicação 1 ou 2 no qual o zeólito é permutado com Pd e Co.
5. Processo de redução de NO_x com metano ou qualquer mistura contendo maioritariamente metano caracterizado por compreender o contacto de um meio reaccional que compreende NO_x e metano com o catalisador de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4.
6. Processo de redução de NO_x de acordo com a reivindicação 5 caracterizado por o meio reaccional conter também oxigénio.
7. Processo de acordo com a reivindicação 5 ou 6 caracterizado por o meio reaccional conter também compostos de enxofre.

8. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 5 a 7, caracterizado por a mistura reaccional conter também água..

Lisboa, 18 de Julho de 2001

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, connected strokes.

f l A

FIG. 1

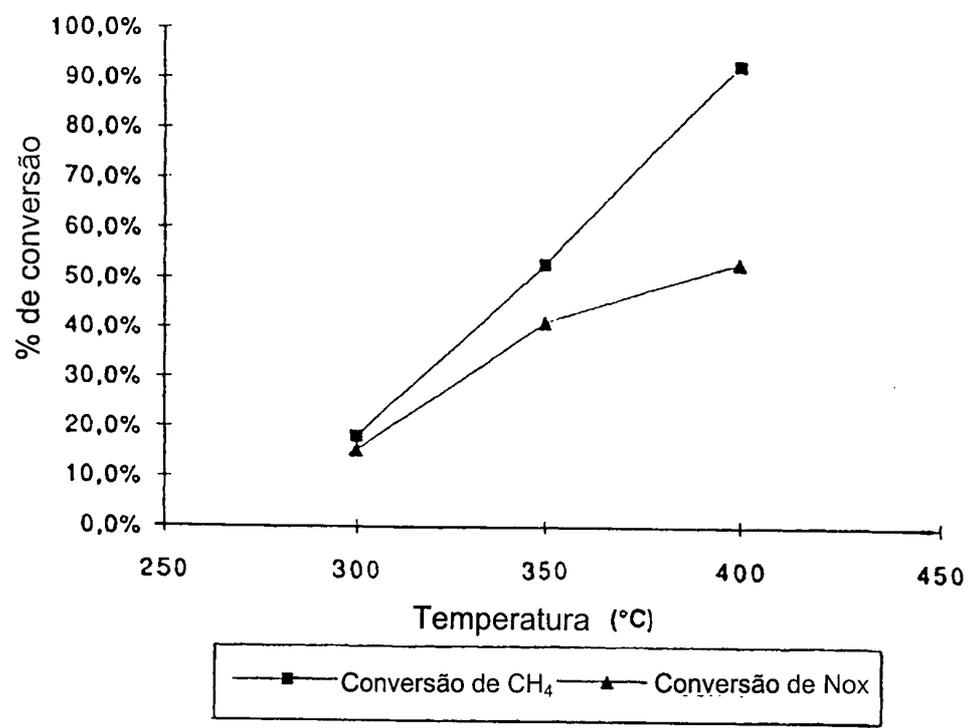
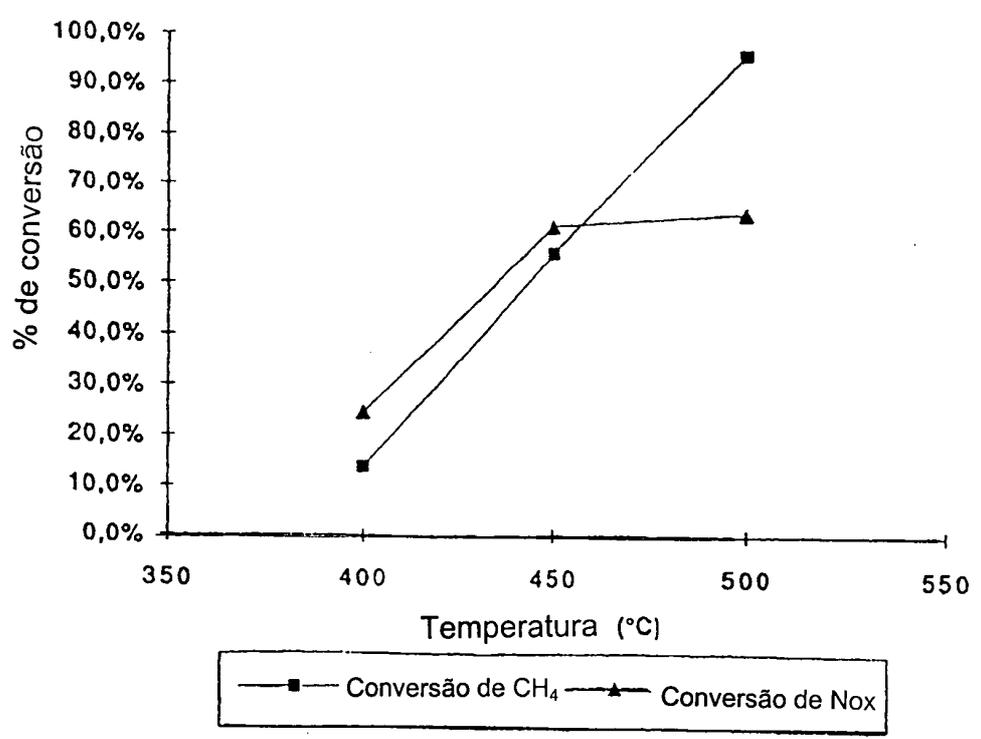


FIG. 2



f. l. A

FIG. 3

