



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

CARTA PATENTE N.º PI 0416597-7

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0416597-7

(22) Data do Depósito : 12/11/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 26/05/2005

(51) Classificação Internacional : B01J 23/22; B01J 23/10; B01D 53/94

(30) Prioridade Unionista : 13/11/2003 AT A 1831/2003

(54) Título : PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, BEM COMO A DITA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR.

(73) Titular : Porzellanfabrik Frauenthal GmbH, Sociedade Austríaca. Endereço: Gamserstrasse 38 A-8523 Frauenthal, Áustria (AT).; TREIBACHER INDUSTRIE AG, Sociedade Austríaca. Endereço: Auer Von Welsbach-Strasse 1 A-9330 Treibach-Althofen, Áustria (AT).

(72) Inventor : Karl Schermanz. Endereço: Buchbergstrasse 15 A-9314 Launsdorf, Áustria. Cidadania: Austríaca.; Irene Begsteiger. Endereço: Flurweg 2 A-8530 Deutschlandsberg, Áustria. Cidadania: Austríaca.; Alessandro Trovarelli. Endereço: Piazza Bolzano 4/A I-33100 Udine, Itália. Cidadania: Italiana.; Marzia Casanova. Endereço: Via Nazionale 44 I-33020 Ravascletto, Itália. Cidadania: Italiana.; Eliana Rocchini. Endereço: Via Tolmezzo 9, I-34126 Trieste, Itália. Cidadania: Italiana.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 12/11/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 20 de Maio de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, BEM COMO A DITA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR"**.

5 A invenção refere-se a uma composição de catalisador de gás de exaustão, na "composição de catalisador" que segue, e a um processo para sua preparação.

A redução das emissões de óxido de nitrogênio representa um dos maiores desafios em proteção ambiental. Várias abordagens foram seguidas para reduzir as emissões de NO_x para ambas aplicações móvel e estacionária incluindo métodos de modificação de combustão e denitrificação de gases combustíveis. O primeiro, embora eficiência de remoção de NO_x varie com a tecnologia aplicada, não pode atingir mais de 50-60% de eficiência de remoção. Pós-tratamento de gases combustíveis pode atingir eficiências substancialmente maiores especialmente quando um método catalítico é empregado. Vários tipos de catalisadores foram testados, os quais são ativos sob ambientes e condições diferentes. O uso de um grande número de catalisadores para eliminar NO é associado com cursos de reação diferentes que podem ser divididos como segue (1):

10 15

1. A redução catalítica seletiva de NO com amônia (daqui em diante referida como SCR), para aplicação estacionária tal como estações de energia e fábricas industriais químicas.

20

2. A redução catalítica de NO na presença de CO, típica de controle de poluição automotiva.

3. A redução catalítica de NO na presença de hidrocarbonetos, um método não em uso comercialmente, mas potencialmente interessante para controle de poluição automotiva e industrial.

25

4. A eliminação direta de NO através de decomposição para a qual um catalisador durável e estável não foi ainda desenvolvido.

5. A sorção de catalisadores de aprisionamento de NO ou NO_x.

30

Dentre esses métodos a tecnologia mais amplamente empregada para aplicações estacionárias é SCR (2-4). Ela foi introduzida no final dos anos 70 para o controle de emissão de NO_x em gases armazenados para fábricas de energia térmica e outras instalações industriais. Fábricas de SCR

estão atualmente operando nos USA, Japão, Europa e Oriente Distante para uma capacidade total da ordem de 180000 MW. A SCR é baseada na redução de NO_x com NH₃ em água e nitrogênio de acordo com a reação:



5 A tecnologia é operada comercialmente em catalisadores de SCR de óxido de metal feitos de uma mistura homogênea de TiO₂ (80-90% em peso), WO₃ (6-10% em peso) e V₂O₅ (até 3% em peso) que pode conter um pouco de SiO₂ (0-10% em peso) na formulação. Titânia é usada como um apoio ativo para área de superfície alta para apoiar o componente ativo

10 V₂O₅ que é responsável pela atividade dos catalisadores para redução de NO_x em temperaturas de operação baixas e médias. Ela é também responsável pela oxidação de SO₂ em SO₃ quando SO₂ contendo gases são liberados para o catalisador. Desse modo, para gases de emissão de alto teor de enxofre, sua quantidade é mantida baixa (abaixo de 1% em peso). WO₃ (al-

15 gumas vezes também MoO₃) é empregado como um promotor químico/estrutural para aumentar a janela de temperatura de aplicação. Sílica é muitas vezes usada para melhorar a resistência e estabilidade do catalisador. Catalisadores comerciais são empregados como monólitos de casa de abelha devido a várias vantagens sobre uma disposição de leito embalada:

20 queda de pressão menor, resistência a atrito maior, menos entupimento por cinzas flutuantes "fly ash".

A GB 1 495 396 descreve uma composição de catalisador contendo como ingredientes ativos óxidos de titânio, pelo menos um de molibdênio, tungstênio, ferro, vanádio, níquel, cobalto, cobre, crômio e urano, e

25 como componente(s) opcional(ais) estanho e/ou pelo menos um de prata, berílio, magnésio, zinco, boro, alumínio, ítrio, metal alcalino-terroso, silício, nióbio, antimônio, bismuto, manganês, tório e zircônio, óxidos que estão presentes como uma mistura íntima.

A EP 1 145 762 A1 descreve um processo para a preparação de

30 um catalisador de SCR de vanádio apoiado em titânia. O processo é caracterizado pelo fato de que o catalisador é preparado dispersando titânia em uma solução de metavanadato de amônio, ajuste do pH da solução para um

valor de 7,0-7,1, agitação da suspensão resultante por um tempo para adsorção completa do composto de vanádio ou titânia, filtragem da suspensão e secagem e calcinação do composto de catalisador resultante.

Apesar do fato de a tecnologia de SCR ser usada em todo o mundo há ainda oportunidades para melhorar o desempenho catalítico especialmente em relação às questões que seguem: (i) melhorar o projeto do catalisador de modo a se obter ao mesmo tempo uma atividade maior na remoção de NO_x e uma atividade menor na oxidação de SO_2 ; (ii) limitar o escape de amônia e melhorar o comportamento do sistema sob condições dinâmicas; (iii) estender a presente faixa de temperatura aplicável de catalisadores de SCR em direção a temperaturas mais altas até 600°C e evitar a desativação que acontece em catalisadores atuais quando operados em temperaturas altas. É de fato sabido que a atividade de um catalisador de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aumenta acentuadamente com um aumento na temperatura de calcinações de até $600\text{--}650^\circ\text{C}$ e então rapidamente diminui. Isso é principalmente devido à transformação de fase de TiO_2 (anatase) em TiO_2 (rutílio) e perda conseqüente de área de superfície BET com mudanças no estado químico de espécies de vanádio de superfície. A resolução dessas questões vai abrir caminho para uso de SCR também em aplicações automóbéis; o processo usando uréia como agente de redução é de fato investigada intensivamente para uso em motores de queima a diesel ou gasolina (5-6). Os desafios para aplicações automotivas são alta atividade de SCR e estabilidade térmica aperfeiçoada de catalisadores de vanádia-tungsta-titânia na faixa de temperatura de $423\text{--}1000\text{K}$. Tais temperaturas de operação extremas (comparado com aplicações de SCR "clássicas" onde faixa de temperatura da ordem de $573\text{--}773\text{K}$ é muitas vezes encontrada) são certamente de duração curta e podem resultar energia muito pobre (baixo rpm e carga alta).

A presente invenção tem como objetivo resolver o problema relacionado com o aperfeiçoamento de estabilidade térmica em temperaturas mais altas onde catalisadores de V/Ti/W/Si e V/Ti/W do estado da técnica sofrerão desativação forte.

A composição de catalisador de acordo com a invenção é repre-

sentada pela fórmula geral:

REVO/S

onde

RE é pelo menos um dos grupos de metais terrosos raros Y, Ce,
5 Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb em uma quantidade de até 6,0% em peso;

V é vanádio em uma quantidade de 0,2-2,5% em peso;

O é oxigênio em uma quantidade de até 3,5% em peso; e

S é um apoio contendo TiO_2 em uma quantidade de pelo menos
70% em peso, com o resto sendo WO_3 e opcionalmente SiO_2 .

10 A invenção é baseada na observação de que a promoção de catalisadores de V/Ti/W/Si e V/Ti/W com terroso raro (RE) melhora fortemente a atividade mesmo após envelhecimento em temperaturas de 750°C por várias horas, quando a atividade dos catalisadores do estado da técnica cai para valores insignificantes. Isso permite aplicação potencial desses catali-
15 sadores na remoção de NO_x de motores automotivos de queima a diesel ou gasolina em adição a aplicações estacionárias em altas temperaturas.

Em uma modalidade preferida, RE é pelo menos um do grupo de Pr, Sm, Gd, Tb, Dy e Er e particularmente um do grupo de Sm, Gd, Tb, Dy e Er, e com mais preferência pelo menos um de Er e Tb.

20 É também preferido que o apoio S da composição de catalisador contenha SiO_2 em uma quantidade de 4-12% em peso, particularmente em uma quantidade de 5-10% em peso.

A invenção refere-se também a um primeiro processo (processo I) para a preparação de uma composição de catalisador, caracterizado pelo
25 fato de que o apoio sólido contendo TiO_2 em uma quantidade de pelo menos 70% em peso, WO_3 em uma quantidade de 5-20% em peso e opcionalmente SiO_2 em uma quantidade de até 15% em peso é contatado com uma solução aquosa contendo um sal de vanádio e um sal de pelo menos um metal terroso raro selecionado do grupo de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Sy, Er e Yb para
30 dar uma pasta fluida que é seca e calcinada. Ao trazer o apoio sólido em contato com a solução do sal terroso raro, adsorção no apoio acontece.

Um segundo processo (processo II) para a preparação de uma

composição de catalisador é caracterizado pelo fato de que um apoio sólido contendo TiO_2 em uma quantidade de pelo menos 70% em peso, WO_3 em uma quantidade de 5-20% em peso e opcionalmente SiO_2 em uma quantidade de até 15% em peso é contatado com um sal de vanádio e um hidróxido de pelo menos um metal terroso raro selecionado do grupo de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb para dar uma pasta fluida que é secada e calcinada. Ao pôr o apoio sólido em contato com o hidróxido terroso raro, adsorção no apoio acontece.

Um terceiro processo (processo III) para a preparação de uma composição de catalisador é caracterizado pelo fato de que o apoio sólido contendo TiO_2 em uma quantidade de pelo menos 70% em peso, WO_3 em uma quantidade de 5-20% em peso, e opcionalmente SiO_2 em uma quantidade de até 15% em peso, é contatado com um vanadato (REVO_4) de pelo menos um metal terroso raro selecionado do grupo de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb para dar uma pasta fluida que é seca e calcinada. Ao pôr o apoio sólido em contato com o vanadato terroso raro, adsorção no apoio acontece.

Em uma modalidade mais preferida, o metal terroso raro é pelo menos um do grupo de Pr, Sm, Gd, Tb, Dy e Er, e particularmente um do grupo de Sm, Gd, Tb, Dy e Er, e com mais preferência pelo menos um de Er e Tb.

A invenção refere-se também a uma composição de catalisador que é obtenível de acordo com os processos da invenção mencionados acima.

A invenção refere-se também a uma composição de catalisador que é obtenível de acordo com os processos da invenção mencionados acima, contendo:

o dito metal terroso raro em uma quantidade de até 6,0% em peso;

vanádio em uma quantidade de até 2,5% em peso;

oxigênio em uma quantidade de até 3,5% em peso;

TiO_2 em uma quantidade de pelo menos 65% em peso;

WO_3 em uma quantidade de até 20% em peso;

e opcionalmente SiO_2 em uma quantidade de até 15% em peso.

A seguir modalidades preferidas da invenção são descritas em mais detalhes.

Os catalisadores de acordo com a invenção foram obtidos partindo de dois materiais de apoio de composição de TiO_2 81%- WO_3 9%- SiO_2 10% (Ti/W/Si) e TiO_2 90%- WO_3 10% (Ti/W). A este apoio uma combinação de elementos V e RE foi adicionada para prover um catalisador de redução de NO_x representado pela fórmula REVO/Ti-W-Si com RE = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb. O teor da fase ativa estava na faixa de até 5,1% em peso de elemento RE, 0,4-2,1% em peso de vanádio e até 2,7% em peso de oxigênio, correspondendo a uma carga REVO na faixa de 2,5-8,5% em peso.

1. Preparação de um catalisador de acordo com a invenção contendo 5,0% em peso de Er e 1,5% em peso de V em um apoio de Ti-W-Si

1.1.1 Preparação do apoio de Ti-W-Si

Preparação do apoio foi realizada de acordo com (7): 92,68 g de tetracloreto de titânio (TiCl_4) foram adicionados em gotas a 1 litro de água sob esfriamento com gelo com agitação. Então, 16,06 g de Litosol 1530 KD (uma marca registrada para um produto de Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken, contendo 3% de SiO_2 no estado sólido) foram adicionados. Enquanto misturando completamente a mistura em cerca de 30°C, água de amônia foi gradualmente adicionada. Quando o pH da mistura atingiu 7, a adição foi parada. A mistura foi envelhecida permitindo que ela descansasse por 2 horas. O gel de TiO_2 - SiO_2 resultante foi filtrado, lavado com água, seco a 120°C por 10 horas e lavado mais com água, então calcinado a 500°C por 3 horas. O pó de TiO_2 - SiO_2 resultante continha 86% em mol de titânio e 14% em mol de silício como SiO_2 . O pó resultante foi chamado (Ti/Si).

Uma solução de 8,16 g de paratungstato de amônio ($[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$) em 500 ml de água destilada foi adicionada a 73,4 g de (Ti/Si). Eles foram completamente misturados com agitação, concentrados, secos e calcinados a 500°C por 6 horas. O apoio resultante tinha uma razão de % em peso de TiO_2 : WO_3 : SiO_2 de 81:9:10.

1.1.2 Preparação do catalisador de acordo com a invenção

Uma alíquota de 69,7 mg de metavanadato de amônio foi dissol-

vida em 10 ml de ácido oxálico a 1N. A solução foi aquecida a fim de se obter o complexo azul $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ e então 2478,2 mg de solução de acetato de érbio (4,6% de Er) foram adicionados sob mistura. Além disso, algumas gotas de HNO_3 foram adicionadas a fim de evitar a precipitação do oxalato de érbio. Então, o apoio (1831,8 mg de óxido misturado contendo TiO_2 81%- WO_3 9%- SiO_2 10%) foi adicionado. Esta pasta fluida foi seca sob agitação contínua a 80-100°C. Finalmente, o sólido foi seco a 120°C da noite para o dia e calcinado a 650°C por 2 horas, prensado em péletes, moído e peneirado na faixa de 355-425 μm . Isso será referido como amostra fresca.

10 O envelhecimento das amostras foi realizado em um forno tubular em uma temperatura de 750°C por 10 horas sob ar.

1.3 Preparação do catalisador de acordo com o processo II da invenção

1.3.1 Preparação de hidróxido de érbio ($\text{Er}(\text{OH})_3$)

15 Hidróxido de érbio foi preparado dissolvendo 3,82 g de Er_2O_3 em aproximadamente 35 ml de mistura (1:1) de HNO_3 /água sob agitação. Assim que a solução de Er-Nitrato foi formada, solução de amônia concentrada foi adicionada até que precipitação de Er-Hidróxido fosse completada. O precipitado foi separado através de filtração, lavado várias vezes com água destilada e seco em temperaturas moderadas (aproximadamente 60°C) para produzir uma torta úmida de Er-Hidróxido tendo um teor de Er de 19,6%.

1.3.2 Preparação do Catalisador

104,5 mg de monoetanolamina e 3659 mg de água destilada foram misturados. A solução foi aquecida até 90°C e 104,54 mg de NH_4VO_3 adicionados sob agitação. À solução foram adicionados 759,9 mg de $\text{Er}(\text{OH})_3$ (o teor de Er sendo 19,6%) seguido pela adição de 2747,7 mg do apoio de Ti/W/Si (contendo TiO_2 81%- WO_3 9%- SiO_2 10%). Esta pasta fluida foi seca sob condições de agitação a 80-100°C. Finalmente, o sólido foi seco a 120°C da noite para o dia e calcinado a 650°C por 2 horas, prensado em pélete, moído e peneirado na faixa de 355-425 μm . Isso será referido como amostra fresca.

O envelhecimento das amostras foi realizado em um forno tubular em uma temperatura de 750°C por 10 horas sob ar.

1.4 Preparação do catalisador de acordo com o processo III da invenção

1.4.1 Preparação do Vanadato de érbio (ErVO_4)

O ErVO_4 cristalino é preparado através do método de reação de fase líquida. 1,032 g de NH_4VO_3 é dissolvido em água destilada a 80°C a fim de se obter 0,1 mol/l de solução; ao mesmo tempo uma Solução de Nitrato de Érbio (0,2 mol/l) é preparada diluindo 6,695 g de solução de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (contendo 22,16% de Er) com água destilada a 80°C . Após misturar as duas soluções sob condições de agitação o pH foi ajustado para 7,0 com o auxílio de amônia (solução a 30%). Isso causa a precipitação de um composto branco-rosa pálido (ErVO_4) que foi filtrado, lavado várias vezes com água destilada e seco a 100°C da noite para o dia.

1.4.2 Preparação do catalisador

Duas pastas foram formadas dissolvendo 252,3 mg de ErVO_4 e 2747,7 mg do apoio de Ti/W/Si (WO_3/TiO_2 -(10%) SiO_2) em água destilada. As duas pastas foram misturadas aquecendo para até 90°C e agitando. A pasta fluida final foi seca sob condição de agitação a 80 - 100°C . Finalmente, o sólido foi seco a 120°C da noite para o dia e calcinado a 650°C por 2 horas, prensado em pélete, moído e peneirado na faixa de 355-425 μm . Isso será referido como amostra fresca.

O envelhecimento das amostras foi realizado em um forno tubular em uma temperatura de 750°C por 10 horas sob ar.

2. Preparação de um catalisador do estado da técnica 1,7% V/Ti/W (8)

2.1 Preparação do apoio de Ti-W

A preparação do apoio foi realizada de acordo com (9): 87 g de tetracloreto de titânio (TiCl_4) foram vertidos em 300 ml de água gelada e a solução foi neutralizada com água de amônia a 3N. O precipitado resultante foi separado através de filtração e lavado completamente com água destilada. Uma solução de 4,58 g de paratungstato de amônio $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ em 325 ml de água destilada foi misturada completamente com a torta resultante. A pasta fluida resultante foi seca e calcinada a 500°C por 6 horas em um forno

de porcelana. O apoio resultante tinha uma razão de % em peso de $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ de 90:10.

2.2 Preparação do catalisador 1,7% V/Ti/W

Uma alíquota de 77,2 mg de metavanadato de amônio foi dissolvida em 10 ml de ácido oxálico a 1N. A solução foi aquecida a fim de se obter o complexo azul $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Então, o apoio (1940 mg de óxido misturado contendo TiO_2 90%- WO_3 10%) foi adicionado. Esta pasta fluida foi seca sob agitação contínua a 80-100°C. Finalmente, o sólido foi seco a 120°C da noite para o dia e calcinado a 650°C por 2 horas, prensado em pélete, moído e peneirado na faixa de 355-425 μm .

As áreas de superfície específicas de pós de óxido foram medidas através do método BET usando adsorção/dessorção de N_2 a 77K com um instrumento Sorptomatic 1990 (Carlo Erba).

3. Teste de Catalisador

O teste de catalisador foi realizado no aparelho descrito na Figura 1. O gás alimentado consistia em NH_3/N_2 , NO/N_2 , O_2 , N_2 . Medidores de fluxo de massa foram usados para medir e controlar a corrente gasosa única enquanto uma bomba de injeção foi usada para introduzir água. A corrente alimentada foi preaquecida e pré-misturada e amônia foi adicionada à mistura gasosa imediatamente antes de entrar no reator para evitar reações colaterais. Um reator de quartzo tubular foi empregado inserido em um forno. A temperatura foi controlada por um par termoeletrico inserido no leito do catalisador. O gás que sai do reator foi limpo com uma solução aquosa de ácido fosfórico para capturar amônia não-convertida e então esfriado para condensar vapor d'água. A atividade dos catalisadores foi medida sob condições estacionárias em uma faixa de temperatura de 250°C a 450°C. A menos que de outro modo descrito, a composição de gás padrão e as condições de reação dadas na Tabela 1 foram usadas. As condições foram selecionadas a fim de ter uma conversão não excedendo cerca de 90% com catalisador de referência. Análise da composição do gás foi realizada com um espectrômetro de FTIR equipado com uma cela de gás.

A Tabela 2 mostra eficiência de remoção de NO_x na faixa de

temperatura de 250-450°C para catalisadores preparados de acordo com o processo I contendo 0,4-2,1% em peso de V e 1,4-5,1% em peso de RE em apoio de Ti/W/Si. Para comparação a atividade do catalisador de referência do estado da técnica baseado em 1,7% em peso de V/Ti/W é também descrita.

5 A atividade de redução de NO_x de todos os catalisadores examinados no presente estudo aumentou com a temperatura de reação em aumento até cerca de 320°C onde uma atividade de redução de NO_x máxima foi observada. Neste ponto a atividade começou a diminuir devido à capacidade de adsorção de amônia menor. Um efeito forte é também mostrado com
10 envelhecimento (calcinação a 750°C por 10 horas). Particularmente para o catalisador do estado da técnica calcinado em uma temperatura de 750°C, desativação forte é observada com queda de conversão em valores entre 5-10%. Uma desativação forte similar é observada também com um catalisador contendo La. Todos os outros catalisadores podem ser amplamente divididos em
15 dois grupos: catalisadores do grupo A (comparando Y, Ce, Pr e Nd) que sofrem uma leve desativação após envelhecimento e catalisadores do grupo B (compreendendo Sm, Gd, Tb, Dy, Er, -Yb está no meio dos dois grupos-) onde a desativação não tem nenhum efeito ou até mesmo causa uma melhora de eficiência geral. Os melhores desempenhos são observados com catalisado-
20 res contendo Er e Tb onde um aumento substancial de conversão é observado após envelhecimento em toda faixa de temperatura examinada.

 A figura geral detalhando a queda/melhora na atividade após envelhecimento é mostrada na Figura 2, que também realça uma dependência de atividade sobre a posição do elemento na tabela periódica.

25 A Tabela 2 mostra também a eficiência de remoção de NO_x contra carga de RE e V. A quantidade de carga foi controlada através de variação da quantidade de soluções de vanadato de amônio e acetato terroso raro na impregnação. A preparação de 0,4% em peso de V e 1,5% em peso de Er em Ti/W/Si é descrita abaixo.

30 O apoio foi preparado conforme já descrito. Os catalisadores apoiados foram preparados de acordo com o procedimento que segue: 19 mg de metavanadato de amônio foram dissolvidos em 10 ml de ácido oxálico

a 1N. A solução foi aquecida a fim de se obter o complexo azul $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ e então 619,6 mg de solução de acetato de érbio (4,6% de Er) foram adicionados. Além disso, algumas gotas de HNO_3 foram adicionadas a fim de evitar a precipitação do oxalato de érbio. Então, o apoio (1831,8 mg de Ti/W/Si) foi adicionado. Esta pasta fluida foi seca sob condições de agitação a 80-100°C. Finalmente, o sólido foi seco a 120°C da noite para o dia e calcinado a 650°C por 2 horas, prensado em pélete, moído e peneirado na faixa de 355-425 μm].

A Tabela 2a mostra a eficiência de remoção de NO_x na faixa de temperatura de 250-450°C para catalisadores preparados de acordo com o processo II contendo 0,4-2,1% em peso de V e 1,4-5,1% em peso de RE em apoio de Ti/W/Si. Para comparação a atividade do catalisador de referência do estado da técnica com base em 1,7% em peso de V/Ti/W é também descrita.

A Tabela 2b mostra a eficiência de remoção de NO_x na faixa de temperatura de 250-450°C para catalisadores preparados de acordo com o processo III contendo 0,4-2,1% em peso de V e 1,4-5,1% em peso de Re em apoio de Ti/W/Si. Para comparação a atividade do catalisador de referência do estado da técnica com base em 1,7% em peso de V/Ti/W é também descrita.

Conforme listado na Tabela 2 (Exemplos 8-10, 12-13) a carga não afeta fortemente a atividade após envelhecimento. Para todas as amostras investigadas uma promoção de atividade incomum é observada após envelhecimento a 750°C. Catalisadores no estado fresco são menos ativos na carga mais baixa (especialmente nas temperaturas mais baixas) consistentemente com a presença de uma quantidade menor de fase ativa contendo vanádio. O máximo da atividade é observado sempre a 320°C.

Análise da área de superfície é descrita nas Tabelas 4 e 5. Com todos os catalisadores examinados procedimento de envelhecimento causa uma queda na área de superfície que é proporcional à quantidade de RE e V depositados. Isso sugeriria que o envelhecimento induz uma interação entre a fase ativa contendo terrosos raros e o apoio.

Análise de difração de raios x dos apoios mostrou que TiO_2 (anatase) é a única fase detectada após envelhecimento a 750°C sob ar por

10 horas, indicando que a transformação para rutilio não acontece. A presença de sílica não tem nenhum efeito sobre o perfil de difração de raios x sob essas condições. Envelhecimento sob condições mais severas (850°C, 10 horas) induz uma modificação de perfil de difração em ambos apoios. A
 5 segregação de WO_3 cristalino é observada em ambas amostras enquanto para apoios não contendo sílica TiO_2 na forma de rutilio é claramente evidenciado. A introdução de SiO_2 estabiliza fortemente a anatase contra sua transformação em rutilio. A introdução de vanádio modifica este quadro através de aceleração da segregação de fases contendo WO_3 e transformação
 10 de anatase em rutilio.

As Figuras 3 e 4 mostram respectivamente perfis de difração de raios x de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WT}$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WTS}$ frescos e envelhecidos. Picos característicos de V_2O_5 não são vistos em ambos apoios indicando que V_2O_5 é ou amorfo quando apoiado em TiO_2 ou que o tamanho de partícula está abaixo
 15 dos limites de detecção de técnica de raios x. Isso está de acordo com o fato de que V_2O_5 cristalino em TiO_2 é observado apenas em carga maior (10). Na presença de V_2O_5 , a transformação de fase de anatase para rutilio é iniciada em uma temperatura menor, como uma consequência que apoio de WT após calcinações a 750 por 10 horas aproximadamente 50% de TiO_2 estão na
 20 forma de rutilio. A presença de V_2O_5 também acelera a segregação de fase de WO_3 cristalino, de acordo com observações anteriores (10-11).

Uma análise mais precisa de perfis de difração de raios x indica que a modificação de WO_3 através da introdução de cátions estrangeiros no
 25 látice de óxido poderia ser responsável por pequenas diferenças nas posições de pico. A formação de $\text{Ti}_x\text{W}_y\text{O}_3$ ou $\text{M}_x\text{W}_y\text{O}_3$ (com M sendo uma impureza presente no apoio) poderia ser uma possibilidade embora nenhuma evidência possa ser encontrada da existência de padrões de XRD. A presença de Ca residual a partir de aditivos comerciais era responsável pela formação de CaWO_4 em catalisadores estruturados de composição similar
 30 tratados em temperaturas comparáveis (11). A reação de vanádia apoiada com TiO_2 para dar $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ onde vanádio é incorporado no apoio de titânia na forma de rutilio foi anteriormente observada. No caso da requerente, pa-

râmetros de latices de TiO_2 (rutílio) estabilizados na presença e na ausência de vanádia são coincidentes, indicando que a formação de solução sólida de TiVO não acontece. O apoio contendo SiO_2 mostra um comportamento similar embora a transformação de TiO_2 (anatase) em rutílio seja mais lenta, em
 5 concordância com o que é observado na ausência de V_2O_5 .

A Tabela 6 sumariza dados de XRD em catalisadores contendo RE preparados de acordo com o processo I tratados em duas temperaturas de envelhecimento diferentes. Os perfis de difração após envelhecimento a 650°C revelam a presença de sinais fracos devido à formação de vanadatos
 10 terrosos raros. Esses podem ser vistos da maioria dos elementos de RE investigados. Calcinações a 750°C evidenciam claramente formação de RE- VO_4 cristalino para todos os elementos com a exceção de La. Interessante, a presença de lantanídeos parece influenciar positivamente o grau de rutilização do apoio e o processo de segregação/formação de WO_3 . Para apoio
 15 contendo sílica, rutílio é visto apenas nas temperaturas de calcinação acima de 750°C e o aparecimento de WO_3 cristalino é também retardado (isso é verdade exceto no caso do catalisadores contendo Tb, Ce e Pr onde a formação de WO_3 não é afetada se comparado com amostras apenas de V_2O_5). Na ausência de sílica, a segregação de WO_3 e transformação em rutí-
 20 lio acontecem já em temperatura de 750°C , embora a presença de RE deixe mais lenta esta reação. A Figura 5 mostra o efeito de tratamento de envelhecimento em temperaturas na faixa de 650 - 850°C para Tb-V-O/WTS.

Tabela 1: Condições de reação e composição do gás

Peso do catalisador	100,0 mg
Tamanho de partícula	350-425 μm
Fluxo total	0,3 l/min
Temperatura	250 - 450°C
Conc. de NO	200 ppm
Conc. de NH_3	240 ppm
Conc. de O_2	20000 ppm
Conc. de H_2O	10%
Conc. de N_2	equilíbrio

Tabela 2: Atividade de catalisadores frescos e envelhecidos contendo RE e V em matriz de $\text{TiO}_2\text{:WO}_3\text{:SiO}_2$ (81:9:10)

No. do Exemplo	RE	RE [%]	V [%]	Conversão de NO em %					
				250°C fresco	250°C envelhecido	320°C fresco	320°C envelhecido	450°C fresco	450°C envelhecido
1	Y	3,7	2,1	49	25	70	49	55	29
2	La	4,6	1,7	31	O	51	O	38	3
3	Ce	4,6	1,7	67	20	86	31	46	21
4	Pr	4,6	1,7	51	25	74	37	35	16
5	Nd	4,7	1,7	40	20	62	30	43	11
6	Sm	4,8	1,6	40	55	64	61	43	29
7	Gd	4,9	1,6	50	48	61	68	47	60
8	Tb	1,4	0,5	22	68	53	90	50	65
9	Tb	2,8	0,9	40	63	68	81	51	45
10	Tb	4,9	1,6	32	52	49	80	40	49
11	Dy	4,9	1,5	48	52	64	75	50	48
12	Er	1,5	0,4	24	46	52	71	49	47

Tabela 2: -continuação-

No. do Exemplo	RE	RE [%]	V [%]	Conversão de NO em %					
				250°C fresco	250°C envelhecido	320°C fresco	320°C envelhecido	450°C fresco	450°C envelhecido
13	Er	5	1,5	40	47	65	80	54	53
14	Yb	5,1	1,5	45	47	72	49	48	25
(Referência)	-	-	1,7	85	5	91	17	17	7

Tabela 2a: Atividade de catalisadores frescos e envelhecidos preparados de acordo com o processo II contendo Re e V em matriz de $\text{TiO}_2\text{:WO}_3\text{:SiO}_2$ (81:9:10)

No. do Exemplo	RE	RE [%]	V [%]	250°C fresco	250°C envelhecido	320°C fresco	320°C envelhecido	450°C fresco	450°C envelhecido
15	Tb	4,9	1,6	61	64	87	82	63	11
16	Er	5	1,5	92	57	97	83	48	11
(Referência)	-	-	1,7	85	5	91	17	17	7

Tabela 2b: Atividade de catalisadores frescos e envelhecidos preparados de acordo com o processo III contendo RE e V em matriz de $\text{TiO}_2\text{:WO}_3\text{:SiO}_2$ (81:9:10)

No. do Exemplo	RE	RE [%]	V [%]	250°C fresco	250°C envelhecido	320°C fresco	320°C envelhecido	450°C fresco	450°C envelhecido
17	Tb	4,9	1,6	31	50	53	77	36	33
18	Er	5	1,5	33	73	75	91	64	46
(Referência)	-	-	1,7	85	5	91	17	17	7

Tabela 3: Atividade de catalisadores frescos e envelhecidos preparados de acordo com o processo I contendo RE e V em matriz de $\text{TiO}_2\text{:WO}_3$ (90:10)

		Conversão de NO em %							
No. do Exemplo	RE	RE [%]	V [%]	250°C fresco	250°C envelhecido	320°C fresco	320°C envelhecido	450°C fresco	450°C envelhecido
17	Er	5	1,5	58	17	81	46	46	9
18	Tb	4,9	1,6	62	25	88	48	48	29
19	Pr	4,6	1,6	64	23	80	40	40	17
20	Ce	4,6	1,7	83	3	94	27	27	6
(Referência)			1,7	85	5	91	13	36	10

Tabela 4: Área de superfície de catalisadores frescos e envelhecidos preparados de acordo com o processo I contendo RE e V em matriz de $\text{TiO}_2\text{:WO}_3\text{:SiO}_2$ (81:9:10)

No. do Exemplo	RE	RE [%]	V[%]	Área de Superfície	
				Fresco	Envelhecido
1	Y	3,7	2,1	62	28
2	La	4,6	1,7	68	22
3	Ce	4,6	1,7	62	17
4	Pr	4,6	1,7	60	28
5	Nd	4,7	1,7	66	24
6	Sm	4,8	1,6	64	28
7	Gd	4,9	1,6	64	28
8	Tb	1,4	0,5	80	56
9	Tb	2,8	0,9	76	45
10	Tb	4,9	1,6	67	35
11	Dy	4,9	1,5	68	19
12	Er	1,5	0,4	-	-
13	Er	5,0	1,5	68	33
14	Yb	5,1	1,5	70	11

Tabela 5: Área de superfície de catalisadores contendo V frescos e envelhecidos sobre matriz de $\text{TiO}_2\text{:WO}_3\text{:SiO}_2$ (81:9:10) e $\text{TiO}_2\text{/WO}_3$ (90:10)

5

Amostra	Área de Superfície	
	Fresco	Envelhecido
V_2O_5 em Ti/W/Si (81:9:10)	65	8
Ti/W/Si (81:9:10)	88	70
V_2O_5 em Ti/W/ (90:10)	24	6
Ti/W (90:10)	59	29

Tabela 6: Identificação de fases com SRD em amostras preparadas de acordo com o processo I (4,6 ÷ 5% de carga de RE) calcinadas em temperaturas diferentes

dopante	apoio	Envelhecimento a 650°C			Envelhecimento a 750°C		
		REVO ₄	Rutílio	WO ₃	REVO ₄	Rutílio	WO ₃
Y	WTS	muito fraco	nenhum	nenhum	sim	nenhum	nenhum
La	WTS	nenhum	nenhum	nenhum	fraco	nenhum	muito fraco
Ce	WTS	muito fraco	nenhum	nenhum	sim	nenhum	Sim
Pr	WTS	muito fraco	nenhum	muito fraco	sim	nenhum	Sim
Nd	WTS	muito fraco	nenhum	nenhum	sim	nenhum	muito fraco
Sm	WTS	nenhum	nenhum	nenhum	sim	nenhum	muito fraco
Gd	WTS	muito fraco	nenhum	nenhum	sim	nenhum	muito fraco
Tb	WTS	nenhum	nenhum	nenhum	sim	muito fraco	Sim
Dy	WTS	muito fraco	nenhum	nenhum	sim	nenhum	fraco

Tabela 6: -continuação-

dopante	apoio	Envelhecimento a 650°C			Envelhecimento a 750°C		
		REVO ₄	Rutílio	WO ₃	REVO ₄	Rutílio	WO ₃
Er	WTS	muito fraco	nenhum	nenhum	sim	nenhum	nenhum
Yb	WTS	muito fraco	nenhum	nenhum	sim	nenhum	fraco
Ce	WT	nenhum	nenhum	nenhum	sim	sim	sim
Pr	WT	nenhum	nenhum	nenhum	sim	sim	sim
Tb	WT	nenhum	nenhum	nenhum	sim	sim	sim
Er	WT	nenhum	nenhum	nenhum	sim	sim	sim

Referências:

1. V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Cat. Today* **46** (1998) 233.
2. P. Forzatti, *Appl. Catal. A: General* **222** (2001) 221
3. S.E. Park, G.M. Kim, Y.J. Lee, J.S. Chang, S.R. Han, Patente U.S.
5 5879645 (1999).
4. P.S. Ji, H.M. Eum, J.B. Lee, D.H. Kim, I.Y. Lee, I.S. Nam, S.W. Ham, S.T. Choo, Patente U.S. 6380128 (2002)
5. G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Woukan, *Applied catalysis B: Environmental* **39** (2002) 181.
- 10 6. M. Koebel, M. Elsener, M. Kleeman, *Catal. Today* **59** (2000) 335.
7. A. Inoue, T. Suzuki, K. Saito, Y. Aoki, T. Ono, T. Ohara, Patente U.S. 4221760 (1980).
8. A. Schafer-Sindlinger, A. Burkardt, H. Van der Tillaart, T. Kreuzer, E. Lox, W. Weisweller, Pedido de Patente U.S. EP 1 145762 A1
- 15 9. Patente GB 1495396 (1974); Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.
10. R. Y. Saleh, I. E. Wachs, S. S. Chan, C. C. Chersich, *J. Catalysis* **98** 1(1986) 102.
11. I. Nova, L. dall' Acqua, L. Lietti, E. Giamello, P. Forzatti, *Applied Catalysis B: Environmental* **35** (2001) 31.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma composição de catalisador, caracterizado pelo fato de que um suporte sólido contendo TiO_2 em uma quantidade de pelo menos 70% em peso, WO_3 em uma quantidade de 5-
5 20% em peso e opcionalmente SiO_2 em uma quantidade de até 15% em peso é contatado com um vanadato (REVO_4) de pelo menos um metal de terra rara selecionado do grupo de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb para dar uma pasta fluida que é seca e calcinada.
2. Composição de catalisador, caracterizada pelo fato de que é
10 obténível de acordo com um processo como definido na reivindicação 1.

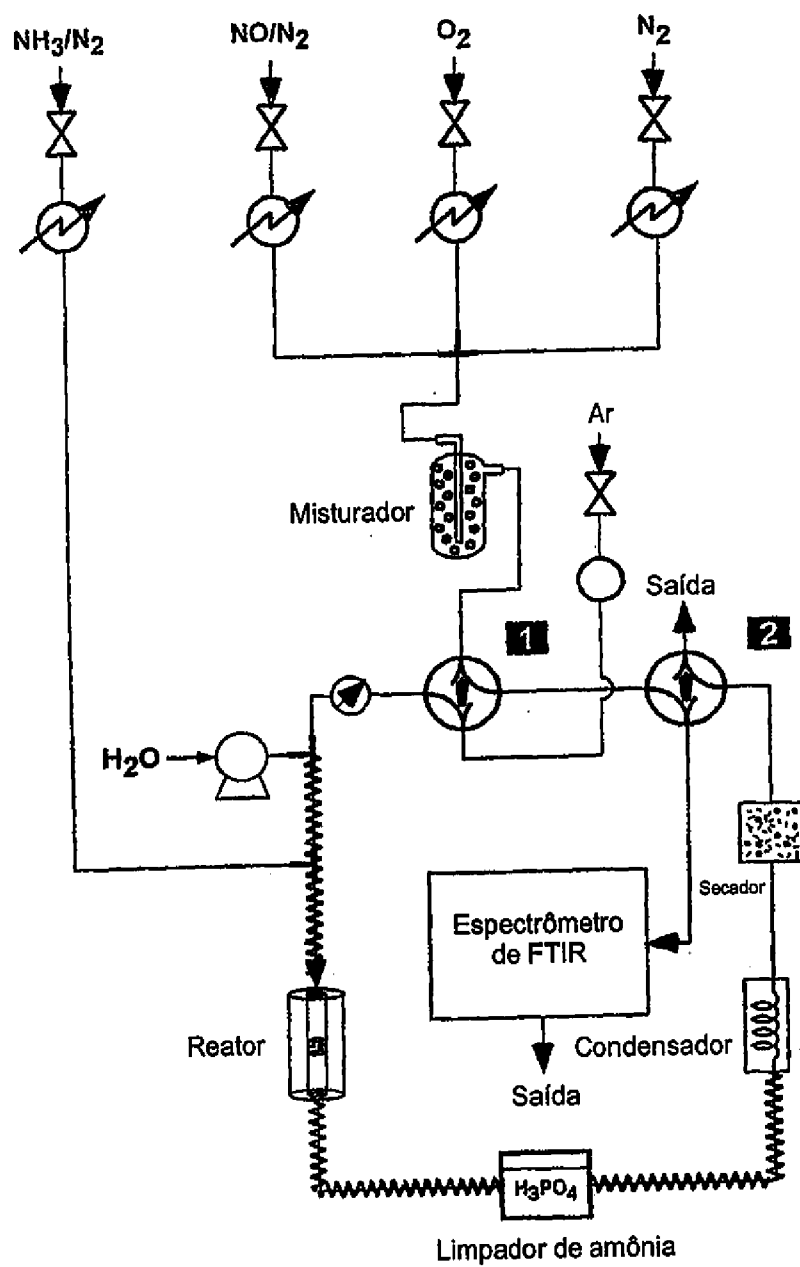
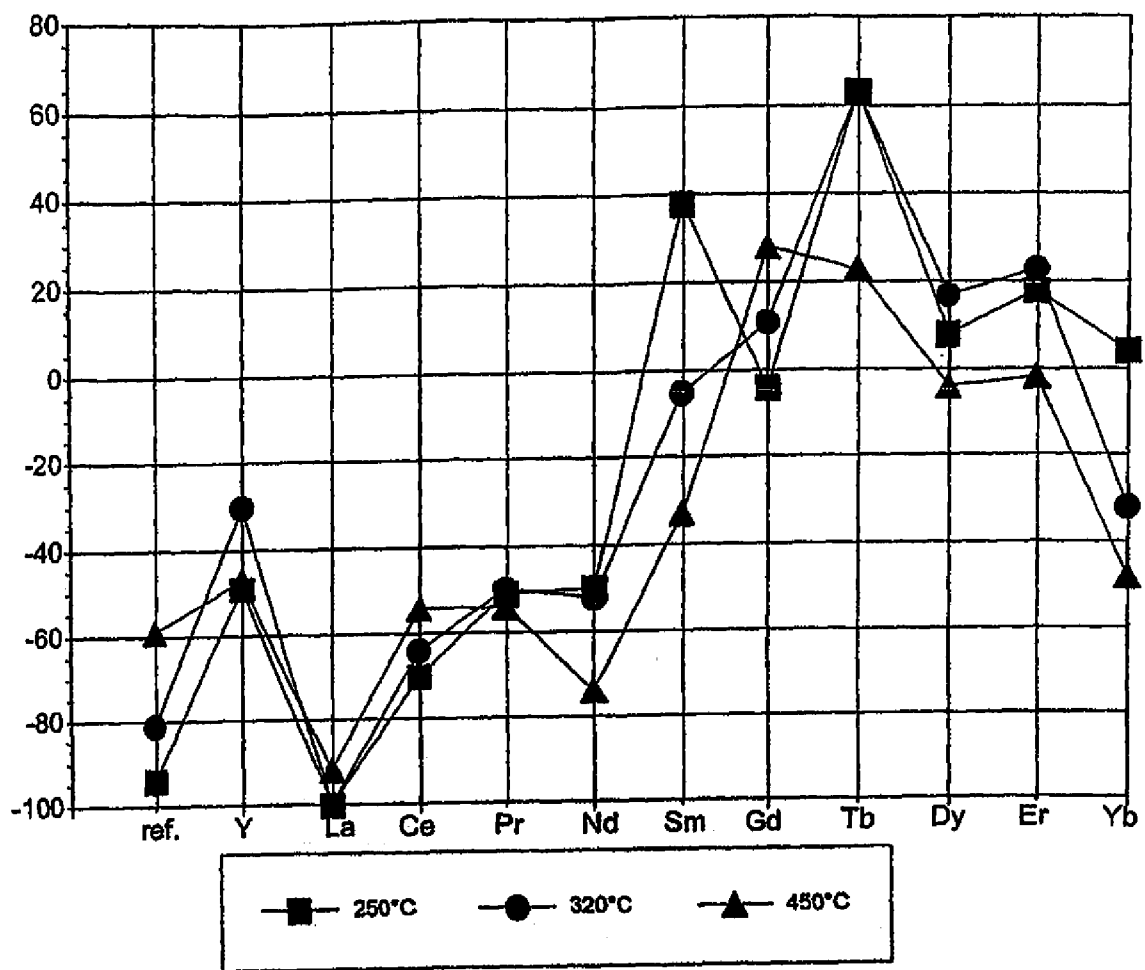


FIG 1: Esquema do aparelho



ref.: 3%V₂O₅ / WO₃ / TiO₂

FIG 2: Queda/Aumento na atividade (%) após envelhecimento para várias temperaturas

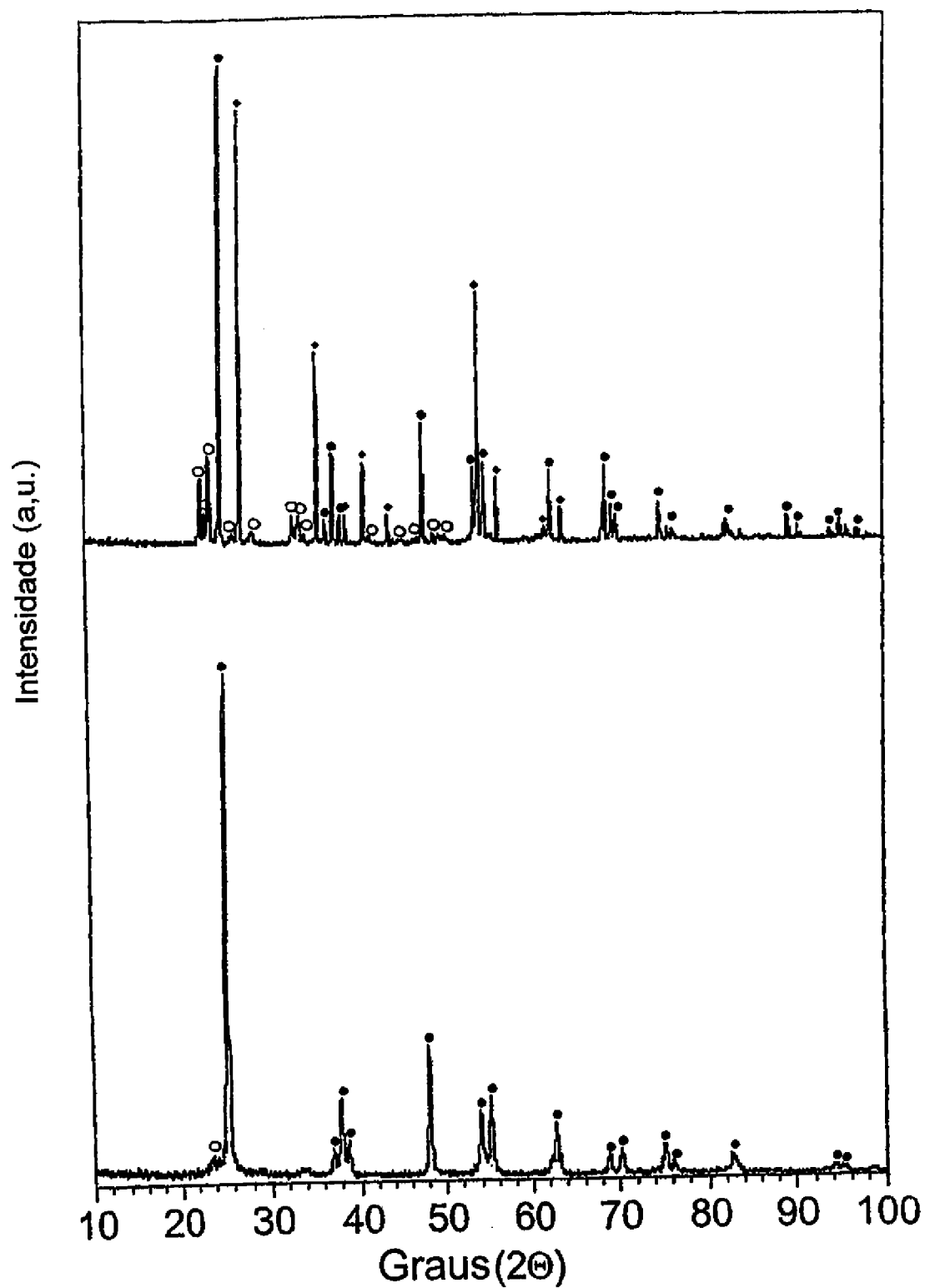


FIG 3:Perfis de difração de raio x de V₂O₅ - WT fresco e envelhecido
Rutílio:(◆); anatase(●);WO₃(○).

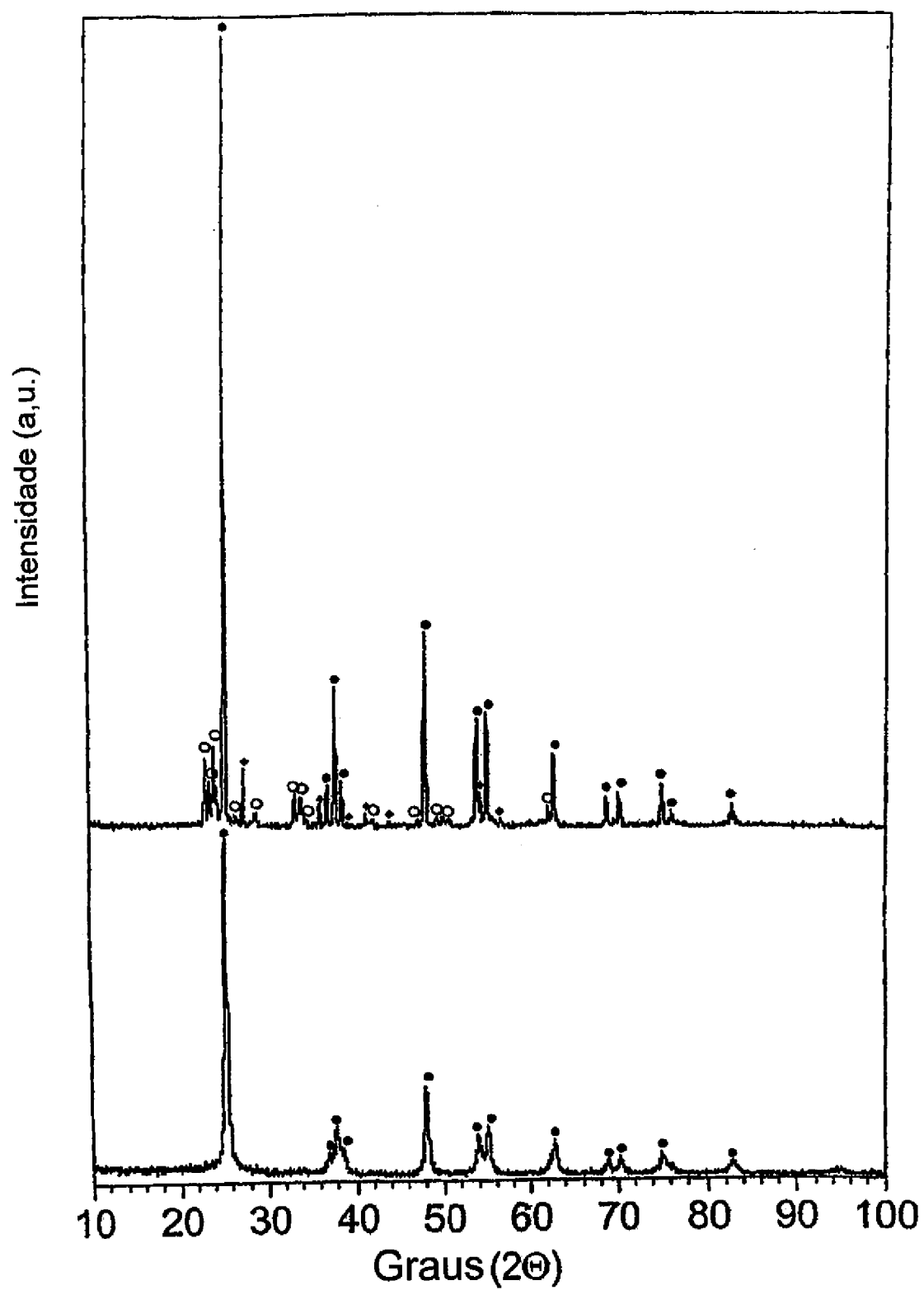


FIG 4: Perfis de difração de raio x de V₂O₅ - WT fresco e envelhecido ;Rutílo(◆); anatase(●);WO₃(○).

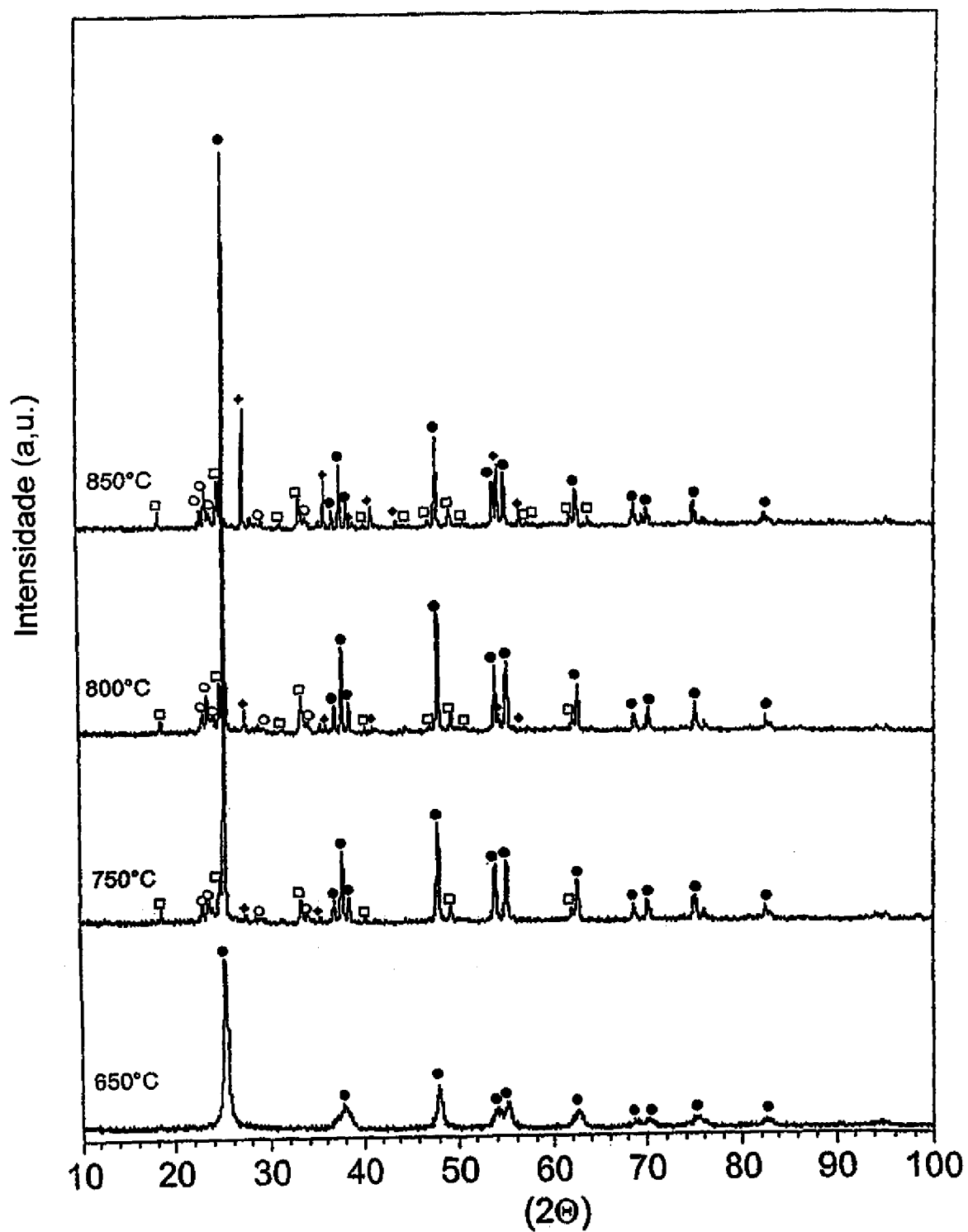


FIG 5: Perfis de difração de raio x de TbVO₄ – WTS e envelhecido em temperaturas diferentes ;Rutílio (♦);Anatase (●);WO₃(○);TbVO₄(□).

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, BEM COMO A DITA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR"**.

5 A presente invenção refere-se a uma composição de catalisador representada pela fórmula geral REVO/S onde RE é pelo menos um do grupo de metais terrosos raros Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb em uma quantidade de até 6,0% em peso; V é vanádio em uma quantidade de 0,2-2,5 % em peso; O é oxigênio em uma quantidade de até 3,5% em peso; e S
10 é um apoio contendo TiO_2 em uma quantidade de pelo menos 70% em peso, com o resto sendo WO_3 e opcionalmente SiO_2 . A composição de catalisador mostra eficiências de remoção altas para NO_x mesmo após envelhecida a 750°C.