



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

(21) PI 0718762-9 A2



(22) Data de Depósito: 09/11/2007
(43) Data da Publicação: 03/12/2013
(RPI 2239)

(51) Int.Cl.:
B01J 21/08
B01J 21/12
B01J 23/42
B01J 23/44
B01J 35/06
B01J 35/10
B01J 37/02
B01J 37/06
B01J 37/30
C07C 5/02
C07C 7/167
C07C 13/18
C10G 45/04
C10G 45/34
C07C 5/10

(54) Título: "PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE UMA CORRENTE DE PROCESSO."

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 11/11/2006 US 60/865415

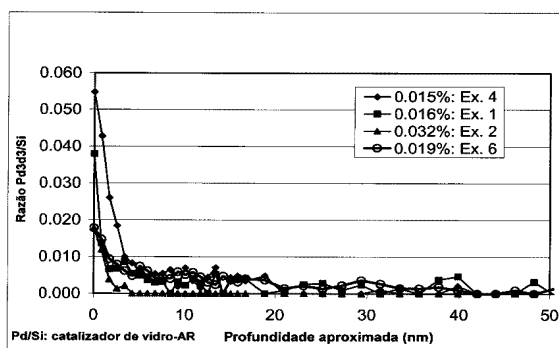
(73) Titular(es): Uop LLC

(72) Inventor(es): Ally S. Chan, Dean E. Rende, Jeffery C. Bricker, Robert L. Bedard

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007084226 de 09/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/060989de 22/05/2008



“PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE UMA CORRENTE DE PROCESSO”

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a uma composição de catalisador, e a seu método de produção e de manufatura, útil para uma diversidade de processos de produção química, assim como em vários processos de controle de emissão. De um modo mais específico, ela refere-se a uma composição de catalisador, de um modo preferido compreendendo um substrato de vidro, com um ou mais constituintes ativos com funcionalidade superficial, integrados sobre e/ou na superfície do substrato, que podem ser usados em uma diversidade de aplicações de processo de hidrogenação seletivos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

As composições de catalisador são usadas de um modo a promover uma classe de reações químicas geralmente descritas como reações catalíticas ou catálise. A catálise é importante de um modo a operar eficientemente uma ampla faixa de processos químicos.

A maioria das reações industriais e quase todas as reações biológicas ou são catalíticas ou envolvem tratamentos de pré- ou pós-reação, que são catalíticos. O valor dos produtos produzidos nos estados unidades isoladamente em processos que, em algum estágio, envolvem a catálise aproxima-se de cerca de um trilhão de dólares (USD). Os produtos com composições catalíticas incluem, por exemplo, alimentos, roupas, produtos farmacêuticos, substâncias químicas para a comodidade, em especial substâncias químicas finas, plásticos, detergentes, combustíveis e lubrificantes, dentre outras. As composições catalíticas são também úteis para o tratamento de emissões (por exemplo, emissões de automóveis, emissões de refinaria, emissões de planta de utilidade, etc.) e outras correntes de descarga de processo para a redução do conteúdo de componentes potencialmente danosos, que poderiam afetar, de um modo adverso, a saúde do indivíduo ou o

meio ambiente.

Em termos de vendas comerciais, catalisadores suportados, sólidos, usados em reações de catálise heterogêneas, representam cerca de \$ 3 bilhões/ano no mercado mundial. Os catalisadores suportados, sólidos
5 recaem, de um modo geral, em três grupos, o refino de petróleo, o processamento químico e catalisadores de controle de emissão. Entre estas três classes de mercados de catalisador, as vendas são divididas, a grosso modo, em terços. Por exemplo, em 1990, do mercado de catalisador sólido U. S. de \$1,8 bilhões, o refino de petróleo, o processamento químico e os
10 catalisadores de controle de emissão compreenderam 37%, 34%, e 29%, do mercado, respectivamente. E do mercado de catalisador de refino de petróleo, por exemplo, (cerca de \$ 1 bilhão em 1990) 56% da renda adveio de catalisadores de craqueamento catalítico fluido (Fcm³), enquanto que 31,5%, 6,5% e 4,5% da renda adveio de catalisadores de hidrotratamento,
15 hidrocraqueamento e reforma, respectivamente.

A partir de um ponto de vista do mecanismo químico, sem ser substancialmente consumido em si mesmo, um catalisador opera, de um modo geral, de um modo a aumentar a taxa, na qual uma reação química alcança o estado de equilíbrio entre reagentes e produtos. Deste modo, embora um
20 catalisador não possa alterar o estado de equilíbrio entre reagentes e o produto, para uma determinada reação de interesse, ele pode, se apropriadamente designado e/ou selecionado, acelerar a taxa de reações químicas.

Em consequência, os catalisadores são usados em uma ampla
25 faixa de processos comercialmente úteis para um conjunto de propósitos que incluem aperfeiçoar a reatividade, a seletividade, e a eficiência de energia do processo, dentre outros propósitos. Por exemplo, aperfeiçoar a taxa de reação ou a reatividade dos reagentes para produzir o(s) produto (s) desejado(s) sob as condições de processo especificadas pode reduzir o período de tempo de

processamento, de um modo a produzir vazões mais altas (por exemplo um volume ou massa de produto aumentado por unidade horária) podem ser obtidos. Deste modo, a atividade do catalisador indica que a capacidade da composição catalítica para converter, de um modo efetivo, os reagentes ao(s) produto(s) desejado(s) por período de tempo unitário. De um modo similar, o aperfeiçoamento da seletividade da reação pode aperfeiçoar o rendimento percentual do(s) produto(s) desejado em uma faixa de possíveis produtos de reação, alguns dos quais podem ser indesejáveis e requerer processamento adicional, ou para serem removidos ou convertidos, correspondentemente.

10 Deste modo a seletividade do catalisador é a capacidade da composição de catalisador para converter uma fração do(s) reagente(s) a um produto particular, sob condições de processo especificadas. Em adição, as composições de catalisador podem ser usadas de um modo a converter e a reduzir os níveis de contaminantes ou de reagentes ou produtos indesejáveis

15 em um processo. E ainda um outro propósito consiste em aperfeiçoar a eficiência de energia total do processo de reação, seja mantendo ou aperfeiçoando as vazões do produto e/ou a seletividade da reação.

A escala, na qual os catalisadores podem ser usados pode variar amplamente. Por exemplo, sem limitação, os catalisadores podem ser

20 usados para reduzir os níveis de poluentes, tais que hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x), que podem ser encontrados nas emissões para uma faixa de processos, a partir de exaustões de combustão de diesel ou de gasolina de veículos a processos de queima de carvão ou de refino de petróleo diversificados. De um

25 modo similar, os catalisadores podem ser usados em processos de tratamento de hidrocarboneto, usados para a conversão ou a modificação de correntes de processo de hidrocarboneto a partir de muitas fontes diferentes, que incluem, por exemplo, frações de petróleo virgem, frações de petróleo de reciclo, óleo pesado, betume, xisto, gás natural, dentre outros materiais contendo carbono,

suscetíveis a reações catalíticas.

As reações catalíticas recaem em uma ou duas classes distintas de tipos de reação -catálise homogênea e catálise heterogênea.

5 A catálise homogênea descreve amplamente uma classe de reações catalíticas, nas quais os reagentes e o catalisador são misturados juntos em uma fase de solução, que é, de um modo típico, um sistema de fase líquida, embora reações de fase gasosa tenham sido usadas em alguns casos. Consequentemente, os gradientes de concentração e o transporte de reagentes para o catalisador podem se tornar considerações importantes no controle de
10 uma reação catalítica. Além disso, em alguns casos, as reações catalíticas de “fase de solução” podem ocorrer através da interface de duas fases líquidas, não formando uma solução verdadeira, mas preferivelmente uma fase de emulsão. Algumas categorias gerais de catálise heterogênea incluem catálise de base ácida, catálise organometálica e catálise de transferência de fase, entre
15 outros.

A catálise heterogênea, por um outro lado, descreve uma classe de reações catalíticas, nas quais os reagentes, ou em uma fase gasosa ou líquida, são expostos a um catalisador, que está em uma fase sólida ou semi-sólida. Deste modo, na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes
20 produzem uma reação de fase sólida-gasosa ou sólida-líquida. A catálise heterogênea possui um número de vantagens contra a catálise homogênea, incluindo, por exemplo, a tendência quanto a que os catalisadores sólidos (a) sejam menos corrosivos e portanto, estejam presentes com riscos ambientais e de segurança relativamente mais baixos em relação a muitos catalisadores de
25 fase de solução homogênea, (b) permitam uma faixa mais ampla de condições de temperatura e de pressão economicamente viável e (c) permitam um melhor controle de reações químicas mais fortemente exotérmicas e endotérmicas, dentre outras vantagens.

Por um outro lado, um sólido pode possuir limitações de

transporte, que poderiam reduzir, de um modo significativo, a eficácia final do catalisador. De um modo típico, um catalisador sólido (ou partícula de catalisador, como ele é, algumas vezes, denominado) compreende um ou mais constituintes catalíticos (por exemplo, um metal nobre, tal que Pd, Pt, Ru, Re, etc.) sobre um material poroso, com área superficiais internas muito elevadas, de um modo usual da ordem de centenas de metros quadrados por grama, em que o constituinte catalítico reside. Deste modo, uma composição catalítica convencional ou partícula de catalisador inclui um suporte particularmente poroso com uma área superficial interna, onde ocorre a reação catalítica. No entanto, este tipo de estrutura de catalisador pode, e muitas vezes cria, uma limitação de transporte de massa, que pode reduzir o desempenho efetivo da partícula do catalisador, tanto com relação à atividade do catalisador como com relação à seletividade, dentre outros problemas de desempenho do catalisador.

15 Nesta estrutura de catalisador mais típica, os reagentes precisam ser difundidos através da rede de poros, de um modo a alcançar a área interna da partícula do catalisador e o produto precisa novamente ser difundido para fora. Deste modo, a extensão da porosidade da composição de catalisador convencional é determinada pelo equilíbrio, dentre outras coisas, de troca entre duas propriedades das composições de catalisador convencionais, ou seja da área superficial do catalisador contra a capacidade para facilitar o transporte de massa. Por exemplo, muitos constituintes catalíticos residem, de um modo típico, sobre um suporte, com uma estrutura de poros fina e intrincada, com frequência de microporos (isto é, < 2 nm de diâmetro máximo médio), de um modo a aumentar área superficial da partícula de catalisador. Esta área superficial mais alta, por sua vez, irá normalmente produzir um aumento na atividade do catalisador. Mas o ganho na atividade do catalisador, decorrente da área superficial de partícula de catalisador mais alta, induz, de um modo usual, um problema no que se refere

à resistência do transporte de massa (isto é, o movimento dos reagentes e do produto para dentro e para fora da partícula de catalisador), de um modo particular quando o suporte compreende um percentual significativo da estrutura de microporos. A redução da resistência ao transporte de massa (isto é, transporte de massa mais rápido) poderia ser resolvida através do aumento do percentual de poros de tamanho maior (por exemplo, macroporos, > 50 nm) no suporte. No entanto, aquela solução, por sua vez, tende a reduzir a resistência física e a durabilidade da partícula de catalisador. Colocado de um outro modo, a partícula de catalisador se torna menos robusta, a partir de um ponto de vista mecânico.

No entanto, se o(s) reagente(s) confrontarem uma resistência ao transporte de massa significativo na estrutura de poro da partícula do catalisador, deverá existir um gradiente de concentração sob condições de reação em estado estável. Em consequência, a concentração do(s) reagente(s) na estrutura de poro é um máximo na periferia da partícula do catalisador e um mínimo em seu centro. Por um outro lado, a concentração do produto da reação será mais elevada no centro da partícula do catalisador do que em sua periferia. Estes gradientes de concentração proporcionam a força de acionamento para o transporte. Quanto maiores se tornarem estes gradientes de concentração, mais baixa se tornará a taxa da reação catalítica. Por sua vez, o desempenho efetivo da partícula do catalisador (por exemplo, reatividade, seletividade, ciclo de vida entre os tratamentos de regeneração, resistência à formação de coque, etc.) é reduzida, de um modo correspondente.

De um modo geral, as composições de catalisador são desenvolvidas de um modo a aperfeiçoarem um ou mais objetivos de processamento, tais que aqueles acima notados a partir de um ponto de vista comercial. Em alguns casos, um fator que afeta o desempenho do catalisador é a sua capacidade para promover uma reação rápida, mas efetiva, entre os reagentes. Deste modo, uma composição de catalisador com limitações de

difusão reduzidas é frequentemente desejada. Em outros casos, no entanto, a seletividade em relação à produção de produtos particulares pode ser relativamente mais importante, de um modo tal que o(s) produto(s) preferido(s) seja(m) obtido(s). Por sua vez, estágios de processo adicionais e
5 equipamento de processamento relacionado, usado para remover ou converter os produtos da reação indesejáveis, podem ser eliminados.

Por exemplo, em 1976, Y. T. Shah et al. propuseram o uso de fibras de aluminoborossilicato lixiviadas com ácido, de um modo específico vidro-E (mais especificamente, E-621) de um modo a produzir um suporte de
10 catalisador com uma razão de área superficial mais alta para o volume do que os catalisadores convencionais, de um modo a reduzir o tamanho de um conversor catalítico para um sistema de autoemissão (vide, por exemplo, Oxidation of an Automobile Exhaust Gas Mixture by Fiber Catalysts, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., págs. 29-35, Vol. 15, Nº 1, 1976). Ao mesmo
15 tempo, Shah et al. constataram que a área superficial mais alta produzida no vidro e lixiviado estaria prontamente acessível a gases reagentes produzidos, de um modo típico, em uma mistura de gás de exaustão de automóvel (por exemplo, CO, CO₂, NO_x, metano, etano, propano, etileno, propileno, acetileno, benzeno, tolueno, etc.).

20 Quando comparados a catalisadores convencionais, Pt suportado ou por contas de alumina ou contas de sílica gel, Shah et al. mostraram que uma menor quantidade de veículo de catalisador de um veículo de catalisador de fibra vidro E com uma área superficial comparativamente mais baixa (75 m²/g) obtiveram um melhor desempenho
25 em relação a catalisadores de alumina ou sílica suportada (180 m² g e 317 m²/g, respectivamente), em que o tamanho de poro médio do catalisador de vidro E foi maior em relação a catalisadores de alumina ou sílica suportados. Apesar disto, Shah et al. não propuseram ou sugeriram que a oxidação de exaustão de automóvel efetiva pudesse ocorrer em área superficiais abaixo de

75 m²/g.

Quase 25 anos após, em 1999, Kiwi -Minsker et al., estudaram o efeito da área superficial reduzida em uma outra fibra de vidro E com aluminoborossilicato lixiviado contra uma fibra de vidro de sílica (SGF) usada em hidrogenação de fase líquida seletiva de benzaldeído, de um modo a produzir ou o álcool benzílico (com um catalisador à base de Pt) ou tolueno (com um catalisador à base de Pd) (vide, por exemplo, Supported Glass Fibers Catalysts for Novel Multi-phase Reactor Design, Chem. Eng. Sci., págs. 4785-4790, Vl. 54, 1999). Naquele estudo, Kiwi-Minsker et al. verificaram que o SGF não foi suscetível a obtenção de uma área superficial aumentada a partir do lixiviamento com ácido, de tal modo que a sua área superficial permaneceu baixa em 2 m²/g contra as áreas superficiais de amostra de EGF de 15 m²/g e 75 m²/g, respectivamente, usadas para suportar Pd como um substituinte catalítico para uma composição de catalisador à base de Pd. Mas Kiwi-Minsker et al. observaram que o catalisador de SGF/Pd possuía substancialmente a mesma concentração superficial efetiva de Pd (milimoles de metal por m²) como as suas contrapartes de catalisador de EGF/Pd (isto é, cerca de 0,1 mmol/m²) e contudo a composição de catalisador de SGF/Pd demonstrou uma atividade mais baixa ou taxa de reação por grama de Pd em relação a suas contrapartes do catalisador de EGF/Pd.

Kiwi-Minsker et al. sugeriram que esta atividade mais baixa para a área superficial mais baixa do catalisador de SGF/Pd pode ser explicada por uma interação mais forte do componente ativo (isto é, o constituinte catalítico, Pd neste caso) com suporte SGF, preferivelmente a que a sua área superficial mais baixa (isto é, 2 m²/g). No entanto, eles falharam em validar este ponto através da demonstração de que um catalisador de EGF/Pd, com uma área superficial ainda mais baixa (isto é, comparável ao SGF/Pd) em 2 m²/g) foi, pelo menos, tão cataliticamente ativa quantas amostras de catalisador de EGF/Pd com áreas superficiais mais altas (isto é, 15 m²/g e 75

m²/g, respectivamente). Deste modo, não está claro que a razão para a limitação da atividade de SGF/Pd, que Kiwi-Minsker et al. sugerem -ou seja, uma interação mais forte entre P de SGF, devido à acidez mais alta de DGF contra EGF- seja o fato dominante, preferivelmente a que a área superficial substancialmente mais baixa de SGF/Pd. Neste caso, Kiwi-Minsker não relataram uma taxa aperfeiçoada de difusão, e portanto, atividade catalítica, para a amostra de 15 m²/g de EGF/Pd contra a amostra de 75 m²/g da amostra de EGF/Pd, que poderia, de um outro modo, ter sugerido um efeito benéfico de corrente de uma área superficial de catalisador mais baixa.

10 Mais recentemente, nas US 7.060. 651 e EP 1 247 575 A1 (EP ‘ 575) Barelko et al. expõem, os efeitos benéficos do uso de um suporte rico em sílica, que compreende óxido de silício e óxidos contendo não-sílica (por exemplo, Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, MgO, CaO, etc.), como um suporte de catalisador, em que o suporte rico em sílica possui estruturas microporosas em pseudo camadas nas camadas subsuperficiais do suporte (vide, por exemplo, 15 par. 11, 13, 15, 17, 18, 23, 31 e 32 da EP 1 575). Como explicado mais plenamente no European Patent Office (“EPO”), na distinção da EP ‘ 575 em relação aos suportes expostos no relatório de Kiwi-Minsker et al. acima mencionado (“Kiwi-Minsker supports”), Barelko et al. verificaram que os 20 seus suportes ricos em sílicas reivindicados possuem estruturas microporosas em pseudo camadas com espaços entre as camadas estreitos, enquanto que os suportes de Kiwi-Minsker não possuem. De um modo mais específico, Barelko et al. contestaram que não existem fundamentos no relatório de Kiwi-Minsker et al. para supor que (a) estruturas microporosas com pseudo- 25 camadas com espaços entre as camadas estreitos são formadas nos suportes de kiwi-Minsker e (b) tais estruturas microporosas em pseudo-camadas com espaços entre as camadas estreitos são responsáveis pelo aumento da atividade do metal aplicado ao suporte (vide, por exemplo, par. 13, 17-18, 23 e 32 da EP ‘ 575).

Barelko et al. distinguiram ainda os seus suportes ricos em sílica em relação a Kiwi-Minsker et al. através da explicação ao EPO de que o seu estado catalítico mais altamente ativo do suporte é originado a partir de “*uma distribuição predominante dos componentes catalíticos nas camadas subsuperficiais do suporte em um estado ativo altamente dispersado*” (sublinhado no texto original), o qual, por sua vez, torna os componentes catalíticos resistentes à sinterização, à aglomeração, ao descascamento do suporte e aos efeitos de venenos de contato (vide, por exemplo, par. 11 da EP’ 575). A EP ‘ 575 reconhece que as restrições à difusão podem retardar a incorporação de cátions ao interior dos espaços entre as camadas do suporte, e portanto, a quimiossorção de cátion ao interior do suporte (vide, por exemplo, par. 17 da EP ‘575). De um modo a superar este problema de restrição de difusão, Barelko et al. propuseram (e reivindicaram) uma estrutura de suporte, na qual camadas “delgadas de fragmentos Si-O são separados, de um modo a formar os espaços entre as camadas estreitos (isto é, uma estrutura microporosa em pseudo-camadas) contendo um “grande número” de grupos OH, cujos prótons podem sofrer troca de cátion. Barelko et al. expõem que camadas suficientemente “delgadas” de fragmentos Si-O são características de uma alta razão de Q^3 para Q^4 e afirmam ainda que as estruturas microporosas em pseudo-camadas, com um grande número de grupos OH interpostos entre os espaços entre as camadas estreitos, são conformados através de medições de RMN ^{29}Si e através de medições espectroscópicas em combinação com BET argônio e com medições de área superficial por titulação alcalina.

Tal como algumas destas composições de catalisador vítreo, muitos catalisadores convencionais se comportam de um modo a que sejam dirigidos a pelo menos uma das questões de processamento acima identificadas, mas que podem recair diretamente em algum outro aspecto do desempenho do catalisador. Deste modo, eles estão frequentemente restritos a

uma faixa relativamente estreitas de reações do processo, possuem um ciclo limitado de uso antes que venham a requerer a regeneração ou a substituição e/ou podem requerer cargas significativas de constituintes catalíticos caros (por exemplo, metais preciosos, tais que Pt, Pd, etc.), que podem aumentar, de um modo significativo, o custo da produção do catalisador, assim como operacional do processo catalítico.

Deste modo, existe uma necessidade quanto a uma composição de catalisador aperfeiçoada, que possa ser usada em uma variedade de reações de processamento, ao mesmo tempo em que aperfeiçoa a reatividade do processo, a seletividade e/ou a eficiência energética, entre outros aperfeiçoamentos. De um modo preferido, esta composição de catalisador pode prover aperfeiçoamentos em todo um conjunto relativamente diverso de condições e requerimentos de processo, ao mesmo tempo em que é mantido um ciclo de vida relativamente mais alto, com robustez e durabilidade aperfeiçoada. Foi exposta uma composição de catalisador, a qual é esperada que satisfaça esta necessidade para um amplo conjunto de reações catalíticas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com um aspecto da invenção, é provido um processo, que compreende a hidrogenação seletiva de uma corrente de processo, usando uma composição de catalisador de modo a hidrogenar, de um modo seletivo, pelo menos uma porção da corrente do processo, a corrente do processo compreendendo pelo menos um composto com pelo menos um sítio hidrogenável objetivável, em que a composição de catalisador compreende:

- 25 - um substrato substancialmente não-poroso, tendo uma superfície externa, uma região superficial e uma região subsuperficial,
 - pelo menos um constituinte catalítico, e
 - pelo menos uma região cataliticamente ativa, que compreende o pelo menos um constituinte catalítico, em que:

a) o substrato substancialmente não-poroso possui:

i) uma área superficial total, conforme medida através de um método selecionado a partir do grupo, que consiste de $S. A_{N_2-BET}$, $S. A_{K_2-BET}$ e combinações dos mesmos, entre cerca de $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ e $10 \text{ m}^2/\text{g}$; e

5 ii) um ponto isoelétrico predeterminado (IEP) obtido em uma faixa de pH maior do que 0, mas inferior a ou igual a 14;

b) a pelo menos uma região cataliticamente ativa pode ser adjacente ou não-adjacente e possui:

i) uma espessura média inferior a ou igual acerca de 30 nm;

10 e

ii) uma quantidade cataliticamente efetiva de pelo menos um constituinte catalítico; e

c) a localização da pelo menos uma região cataliticamente ativa está substancialmente:

15 i) sobre a superfície externa,

ii) na região superficial,

iii) sobre a superfície externa em parte e na região superficial em parte, ou

iv) combinações de (c), (i), (ii) e (iii).

20 Outros aspectos da invenção serão evidentes para aqueles versados na técnica a partir da descrição detalhada que se segue, tomada em conjunção com as reivindicações e desenhos apensos.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

25 A Figura 1 é um Perfil de Profundidade de Borrifo XPS correspondendo a cada uma das quatro amostras compreendendo Pd sobre/em um substrato de vidro –AR, em que o Perfil de Profundidade de Borrifo é obtido através uso de uma PHU Quantum 200 Scanning ESCA MicroprobeTM (Physical Electronics, Inc.) com uma fonte de raio X Al K α monocromatizada a 1486.7 e V.

A Figura 2 é um Perfil de Profundidade de Borrifo XPS correspondendo a cada uma das três amostras compreendendo Pd sobre/em um substrato de vidro A, em que o Perfil de Profundidade de Borrifo é obtido usando uma PHI Quantum 200 Scanning ESCA Microprobe™ (Physical Electronics, Inc.) com uma fonte de raio X Al K α monocromatizada, micro focalizada a 1486.7 eV.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Definições

Os seguintes termos aqui usados deverão ter o significado tal que abaixo definido.

“**Poro**” significa uma cavidade ou canal, que é mais profundo do que largo.

“**Poro Interconectado**” significa um poro que se comunica com um ou mais outros poros.

“**Poro Fechado**” significa um poro sem qualquer acesso à superfície externa do material, no qual o poro fechado está localizado.

“**Poro aberto**” significa um poro com acesso, seja diretamente ou através de um outro poro ou poro(s) interconectado(s), à superfície externa de um material, no qual o poro aberto está localizado (isto é, um poro que não é um poro fechado).

“**Largura de Poro**”-significa um diâmetro interno ou distância entre paredes postas de um poro, conforme determinado a través de um método especificado.

“**Volume de Poro**” significa a contribuição de volume total de todos os poros, que excluem a contribuição de volume de poros fechados, tal como determinado através de um método especificado.

“**Porosidade**” significa a razão do volume de poro em um material para volume total ocupado pelo material.

“**Microporo**” significa um poro de largura interna inferior a 2

nanômetros (nm).

“**Mesoporo**” significa um poro de largura interna na faixa de 2 nm a 50 nm.

5 “**Macroporo**” significa um poro de largura interna maior do que 50 nm.

“**Superfície Externa**” significa a pele ou o limite externo (com uma espessura próxima a zero) de um material, que inclui os contornos regulares ou irregulares associados com os defeitos, se houverem, sobre o limite ou a pele externa.

10 “**Superfície da Parede do Poro**” significa a pele ou o limite externo (com uma espessura próxima a zero), que inclui os contornos regulares ou irregulares associados com defeitos, se houverem, sobre a pele ou o limite interno, substancialmente definindo a forma de qualquer poro aberto em um material tendo pelo menos um ou mais tipos de poro(s).

15 “**Superfície**” significa, de um modo coletivo, uma superfície de parede de poro do material (se quaisquer poros abertos estiverem presentes), a superfície externa do material e a sua região superficial.

20 “**Região Superficial**” significa a região do material, que exclui qualquer região ou regiões definidas pelos poros abertos do material (se quaisquer poros abertos estiverem presentes), que podem variar dependendo do material, mas que é (a) inferior a ou igual a 30 nm (de um modo preferido, ≤ 20 nm e de um modo mais preferido, ≤ 10 nm) acima de uma superfície externa do material e, na extensão em que quaisquer poros abertos estão presentes no material, que é (b) inferior a ou igual a 30 nm (de
25 um modo preferido, ≤ 20 nm e de um modo mais preferido, ≤ 10 nm) acima da superfície da parede de poro do material. Para um material com variações detectáveis em elevações superficiais, quer regulares ou irregulares, ao longo de uma pele ou limite interno ou externo, a elevação média da pele ou limite externo ou interno é usada para determinar a profundidade média da região

superficial.

5 **“Região Subsuperficial** “significa a região de um material, excluindo qualquer região ou regiões definidas pelos poros abertos do material (se quaisquer poros abertos estiverem presentes), que pode variar dependendo do material, mas que é (a) maior do que 30 nm (de um modo preferido, > 20 nm e de um modo mais preferido, > 10 nm) acima da superfície externa do material, e, na extensão em que quaisquer poros abertos estejam presentes no material, ou seja (b) superior a 30 nm acima da superfície da parede de poro do material (de um modo preferido, > 20 nm e de
10 um modo mais preferido, > 10 nm).

“Área Superficial Interna “ou **“Área Superficial de Parede de poro Aberta** “significa a contribuição de área superficial de paredes de poro aberto em um material, tal como determinado através de um método especificado.

15 **“Área Superficial Externa** “significa a contribuição de área superficial de um material, que exclui a contribuição de área superficial de todas as paredes de poro no material, tal como determinado através de um método especificado.

20 **”Área superficial Total”** significa a soma de uma área superficial interna do material e de sua área superficial externa, conforme determinado através de um método especificado.

“Área Superficial de Quimiossorção de Sódio” ou $S_{A_{Na}}$ significa a área superficial de um material, determinada pela quimiossorção de cátions de sódio, usando um método (s) de quimiossorção, tal como
25 descrito por G. W. Sears Anal. Chem. 1956, vol. 28, pág. 1981 e R. Iler, Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, 1979, págs. 203 e 353.

“Taxa de Alteração da Área Superficial de Quimiossorção de Sódio” ou **“SARC_{Na}”**, em que $SARC_{Na} = V_{5 a 15}/V_i$, em que (i) V_i é um volume inicial de solução de titulação de NaOH, usada para inicialmente

titular uma mistura de suspensão aquosa, que compreende um material substancialmente insolúvel em água em uma solução de NaCl 3,4 M a cerca de 25°C, a partir de um pH inicial de 4,0 a um pH de 9,0 em um tempo zero, t_{01} e (ii) $V_{5 \text{ a } 15}$ é o volume total da mesma titulação de NaOH na mesma
5 concentração, suada para manter a mistura da suspensão em um pH de 9 durante um período de 15 minutos, ajustada, conforme requerido e tão rapidamente quanto possível em cada um de três intervalos de 5 minutos, t_5 , t_{10} e t_{15} , de um modo correspondente.

Deste modo, o V_{total} é o volume total de titulação de NaOH,
10 usado durante o procedimento de titulação descrito de um modo mais completo abaixo, em que $V_i + V_{5 \text{ a } 15} = V_{\text{total}}$. Deste modo, $V_{5 \text{ a } 15}$ pode ser também expresso como a diferença entre V_{total} e V_i , em que $V_{5 \text{ a } 15} = V_{\text{total}} - V_i$.

Para os propósitos desta definição, a solução de NaCl 3,4 M é preparada pela adição de 30 g de NaCl (grau reagente) a 150 ml de H₂O e 1,5
15 g do material de amostra são adicionados à solução de NaCl de um modo a produzir uma mistura da suspensão aquosa. A mistura da suspensão aquosa pode ser primeiramente ajustada para o pH de 4,0. Ou uma pequena quantidade de ácido diluído (por exemplo, HCl) ou uma base (por exemplo, NaOH) é usada, correspondentemente, para este ajuste, antes que seja iniciada
20 a titulação com uma titulação de NaOH diluída (por exemplo, 0, 1 N ou 0,01 N) para obter primeiramente V_i e, depois disso, $V_{5 \text{ a } 15}$ de um modo a que seja produzida a determinação de SARC_{Na} . Além disso, para os propósitos desta definição, $V_{5 \text{ a } 15}$ é o volume cumulativo de titulação de NaOH, usada em t_5 , t_{10} e t_{15} , em que a titulação de NaOH usada é titulada, tão rapidamente quanto
25 possível, em cada um de três intervalos de 5 minutos, de um modo a ajustar, conforme requerido a mistura da suspensão a um pH de 9,0 a partir do t_0 para o tempo final em 15 minutos, t_{15} .

Para os propósitos desta definição, SARC_{Na} é determinado para um material de amostra antes do tratamento através de qualquer método

de tratamento de troca de íon opcional (IEX), troca de íon posterior (BIX) e/ou adsorção eletrostática (EA), que possa ser usado para a integração de um ou mais precursores do constituinte do Tipo 2 (descrito abaixo) sobre e/ou na superfície do substrato.

5 **“Umidade Incipiente** “significa, para uma mistura similar a uma pasta ou suspensão aquosa, que compreende um material sólido ou semi-sólido, para o qual um ponto isoelétrico (“IEP”) está sendo determinado, o ponto no qual a água deionizada cobriu, de um modo substancial, toda a superfície do material sólido ou semi-sólido e, na presente extensão, encheu
10 qualquer volume de poro acessível à água, que o material possa ter, deste modo permitindo com que a água na mistura de pasta ou suspensão aquosa possa prover um contato com líquido suficiente de entre, tanto um eletrodo de vidro, como as suas junções de eletrodo de referência, de um modo tal que o IEP do material possa ser determinado.

15 **“Ponto Isoelétrico”** ou IEP significa o pH, no qual a carga da superfície líquida é zero para um material sólido ou semi-sólido em umectação incipiente. O IEP, tal como aqui usado, pode ser também referido como a carga no ponto zero (ZPC) ou o ponto de carga zero (PZC).

20 **“Quantidade Cataliticamente Efetiva”** significa uma massa de constituinte(s) catalítico suficiente para converter, sob condições de processamento adequadas, pelo menos um reagente a pelo menos um produto predeterminado, em um rendimento suficiente para suportar ou uma planta piloto ou um processo em grau comercial.

25 **“Calconídeo”** significa um composto contendo pelo menos um elemento do Grupo 16 (anteriormente Grupo VIA), a partir do grupo que consiste de enxofre (S), selênio (Se), e telúrio (Te) e pelo menos um elemento ou radical, que seja mais eletropositivo do que o seu elemento do Grupo 16 correspondente.

“Metal Nobre” significa um metal de transição a partir do

grupo de ródio (Rh), paládio (Pd), prata (Ag), irídio (Ir), platina (Pt) e ouro (Au), cada qual em um estado de oxidação zero (enquanto em um estado não reagido), a não ser que indicado de um outro modo como tendo um estado carregado sob a forma de um complexo metálico, um sal metálico, um cátion metálico ou um ânion metálico.

“**Substrato Resistente à Corrosão**” significa um substrato resistente a uma alteração substancial na estrutura composicional do substrato em sua região subsuperficial, decorrente da alteração e/ou perda de elementos constituintes estruturais, nova produção de poro, expansão de tamanho de poro, e os similares, pela maioria de ácidos e bases diluídos sob condições de temperatura e pressão convencionais. No entanto, uma estrutura composicional do substrato resistente à corrosão pode ser substancialmente alterada por ácidos de alta concentração (por exemplo, HF concentrado), bases (por exemplo, NaOH concentrado) ou reagentes altamente corrosivos, seja isoladamente ou em combinação com condições de temperatura, pressão e/ou frequência vibracional intensas e ser ainda considerada “resistente à corrosão” para os propósitos desta definição.

“**Superficialmente Ativo**” significa um estado, no qual uma superfície do material é suficientemente carregada com um ou mais constituintes carregados para ou (i) promover uma reação catalítica sob uma condição de reação em estado estável, sem qualquer modificação, ou (ii) por um outro lado, sendo adaptável a qualquer modificação adicional através ou de uma interação eletrostática e/ou de troca iônica com um ou mais constituintes carregados, que podem funcionar subsequentemente como constituinte(s) catalítico(s) sob uma condição de reação em estado estável.

“**Substrato**” significa qualquer material sólido ou semi-sólido, que inclui sem limitação, vidro e os materiais similares a vidro, com um IEP maior do que 0, mas inferior a ou igual a 14, cujo estado de superfície ativa pode ser modificado, conforme apropriado, para o uso objetivado do substrato

em uma composição catalítica tendo uma quantidade cataliticamente efetiva de constituinte(s) catalítico(s).

5 “**Integrar**” significa associar, por exemplo, um constituinte químico com um substrato através de uma interação eletrônica e/ou físico-química tal que, por exemplo, interações iônicas, eletroestáticas ou covalentes, incluindo, sem limitação, a ligação de hidrogênio, a ligação iônica, e a ligação eletrostática, a ligação de Van der Waals/ligação dipolar, a ligação por afinidade, a ligação covalente e combinações das mesmas.

Revisão da Descrição Detalhada

10 Os comentários sob esta revisão da descrição detalhada têm a intenção de ser apenas ilustrativos de aspectos e fatores selecionados relacionados à invenção abaixo reivindicada, e como tais, são providos apenas como um meio para expor, de um modo conveniente, em termos breves, certos aspectos da descrição detalhada que podem ser de interesse potencial
15 para o leitor. Deste modo, estes comentários não devem ser construídos de um modo a limitar o escopo da invenção, tal como abaixo reivindicada.

Um aspecto da invenção refere-se a uma composição de catalisador tendo uma região (s) cataliticamente ativa superficialmente ativa tendo uma espessura média inferior a ou igual a cerca de 30 nm, de um modo
20 preferido \leq cerca de 10 nm (“composição de catalisador”). Um outro aspecto da invenção refere-se a vários métodos de produção da nova composição de catalisador. Um outro aspecto da invenção é o de produzir formas compósitas da composição de catalisador, seja com ou sem a formação de meios. Ainda um outro aspecto da invenção refere-se a uso da composição de catalisador
25 em vários processos, tais que, por exemplo, tratamento de hidrocarboneto, hetero-hidrocarboneto e/ou o tratamento de não-hidrocarboneto, a conversão, o refino e/ou o controle de emissão e processos de tratamento, dentre outros tipos de processos. Por exemplo, a nova composição de catalisador pode aperfeiçoar a seletividade da reação, a taxa da reação, o rendimento do

produto e a eficiência energética do tratamento de hidrocarboneto, hetero-hidrocarboneto e/ou não -hidrocarboneto, a conversão, o refino e/ou o controle de emissão e processos de tratamento, dentre outros tipos de processos.

5 Vários fatores que deveriam ser considerados na produção da composição de catalisador incluem, sem limitação,

(i) obter um substrato com um ponto isoelétrico predeterminado (“IEP”), seja como recebido ou após se submetido a um tratamento(s) subsequente, tendo em vista o uso intencionado:

10 (ii) a extensão da resistência à corrosão do substrato, tendo em vista o uso intencionado;

(iii) a extensão da porosidade do substrato, se houver, e da composição elementar relacionada, de um modo particular na superfície, para a obtenção das propriedades superficiais desejadas, tendo em vista uso
15 intencionado,

(iv) dependendo do uso intencionado da composição, conforme apropriado, a extensão da suscetibilidade química do substrato, de um modo a produzir um ponto isoelétrico adequado e torná-lo superficialmente ativo com um ou mais constituintes tendo um primeiro tipo
20 de interação iônica e/ou eletrostática com o substrato que pode, mas não necessariamente produz, uma região cataliticamente ativa, tendo uma espessura média \leq a cerca de 30 nm, de um modo preferido \leq a 20 nm, e de um modo mais preferido, \leq a cerca de 10 nm, sobre e/ou na superfície do substrato;

25 (v) a suscetibilidade química do substrato, a um método de troca de íon opcional (IEX), troca de íon posterior (BIX) e/ou adsorção eletrostática (EA) para integrar um ou mais constituintes sobre e/ou na superfície do substrato tendo um segundo tipo de interação iônica e/ou eletrostática com o substrato e, deste modo, produzindo uma região

cataliticamente ativa, tendo uma espessura média \leq a cerca de 30 nm, de um modo preferido \leq a cerca de 20 nm e de um modo mais preferido, \leq a cerca de 10 nm, sobre e/ou na superfície do substrato; e

5 (vi) dependendo do uso intencionado da composição a suscetibilidade química do substrato tratado a, opcionalmente, calcinação e/ou redução, oxidação ou reação química adicional do substrato tratado com primeiro ou o segundo constituinte catalítico antes do uso da composição de catalisador.

Descrição do Substrato

10 **Seleção de IEP na Descrição de Faixa Geral & Preferida para Muitos Usos Potenciais**

Os substratos usados para produzir uma composição de catalisador da invenção são, de um modo preferido, composições de vidro tendo um IEP maior do que cerca de 0, mas inferior a, ou igual a 14, seja
15 superficialmente ativo, como recebido, ou tratado de um modo a produzir um estado superficialmente ativo. A obtenção de um substrato com o IEP apropriado, adequado para a produção de uma composição de catalisador para o propósito intencionado irá depender de uma variedade de fatores, alguns dos
20 quais são descritos de um modo mais genérico acima (na Revisão da Descrição Detalhada). Outros fatores relevantes para a seleção d IEP apropriado tornar-se-ão mais evidentes para aqueles versados na técnica, tendo em vista discussão mais detalhada provida abaixo.

Por exemplo, para muitos processos de interesse comercial, composições de vidro (ou similares a vidro) e os seus produtos
25 superficialmente ativos deverão ter, de um modo preferido, um IEP maior do que ou igual a cerca de 4,5, mas inferior a 14, enquanto que composições de vidro cm um IEP mais do que ou igual a 6,0, mas inferior a 14 são muitas vezes consideradas como sendo mais preferidas e aquelas composições com um IEP maior do que ou igual a 7,8, mas inferior a 14, são muitas vezes

consideradas como sendo as mais preferidas. No entanto, dependendo do uso intencionado da composição de catalisador e da extensão e do tipo de porosidade no substrato da composição, a faixa de IEP preferida pode ser afetada. Além disso, por exemplo, alguns processos catalíticos podem responder mais a uma composição de catalisador, que seja superficialmente ativa em uma faixa de pH mais baixa. Em consequência, naqueles casos, um substrato com um IEP inferior a 7, 8, de um modo preferido ≤ 6 , e de um modo mais preferido, $\leq 4,5$ é provável de ser mais adequada para tais processos. Deste modo, novamente, deve ser entendido que a seleção de um substrato em uma faixa de IEP adequado, tendo em vista o uso intencionado da composição de catalisador, deverá ser um fator, em combinação com a porosidade do substrato, a composição química e os procedimentos de tratamento (se houverem), dentre outros fatores.

De novo, dependendo do uso catalítico intencionado, numerosos tipos de vidro podem ser candidatos de substrato potenciais para a obtenção do IEP e grau e tipo de porosidade adequados, seja como recebidos, ou com o uso de um ou mais dos métodos de tratamento abaixo descritos. De um modo geral, alguns exemplos de tais tipos de vidro incluem, sem limitação, vidros E, vidros E isentos de boro, vidros S, vidros R, vidros Ar, vidros de silicato de terras raras, vidros de silicato de Ba-Ti, vidros nitretados, tais que vidros Al-Al-O -N, vidros A, vidros C e vidros cm^3 . No entanto, os tipos de vidro, que são esperados que operem, de um modo geral, para um conjunto de usos catalíticos, e os tipos selecionados de tratamentos possíveis são descritos para propósitos ilustrativos abaixo.

25 **Descrição de Vidro do Tipo AR**

Por exemplo, sem limitação, o vidro do “tipo AR” é um grupo amplo de composições de vidro substancialmente não-porosas, com um IEP maior do que 7,8. De um modo geral, o vidro do tipo AR deverá conter modificadores de rede de vidro tipo óxido básico em quantidades

substanciais, muitas vezes de 10%, em peso, ou mais, da composição de vidro total. Os modificadores da rede de óxido básico incluem, por exemplo, sem limitação, os óxidos de Zr, Hf, Al, lantanídeos, actinídeos, óxidos de terra alcalina (grupo 2), óxidos alcalinos (grupo 1), e os similares. Zr, Hf, Al, lantanídeo, óxido de terra alcalina e vidros contendo óxido alcalino são preferidos, enquanto que composições de vidro contendo ZER, tais que, sem limitação, vidros AR, são particularmente preferidas.

Descrição de Vidro Tipo A

Além disso, por exemplo, sem limitação, o vidro do “tipo A” é um grupo amplo de, composições de vidro substancialmente não-porosas, tendo um IEP de mais do que 7, 8, mas inferior a 14, seja superficialmente ativo, como recebido, ou tratado, de um modo a produzir um estado superficialmente ativo.

De um modo geral, o vidro do tipo A irá conter ou modificadores de rede de vidro do tipo óxido básico ou ácido, que incluem, por exemplo, sem limitação, os óxidos de Zn, Mg, Ca, Al, B, Ti, Fe, Na e K e os similares. No caso de modificadores de rede básicos, a quantidade incorporada nestes vidros de IEP mais baixo tende a ser $< 12\%$, em peso. Os vidros contendo Mg, Ca, Al, Zn e Na e K são preferidos.

Descrição de Vidro do Tipo E Não-lixiviado

O vidro do “tipo E” não-lixiviado é ainda um outro exemplo não limitativo de um grupo amplo de composições de vidro substancialmente não-porosas, tendo um IEP maior do que 7,8, mas inferior a 14, sejam superficialmente ativas, como recebidas, ou tratadas de um modo a produzir um estado superficialmente ativo.

De um modo geral, o vidro tipo E não-lixiviado deverá conter ou modificadores de rede de vidro do tipo óxido básico ou ácido, que incluem, por exemplo, sem limitação, os óxidos de Zn, Mg, Ca, Al, B, Ti, Fe, Na e K, e os similares. No caso de modificadores de rede básicos, a

quantidade incorporada nestes vidros tipo E não-lixiviados tende a ser < 20%, em peso. Os vidros contendo Mg, Ca, Al, Zn, Na e K são preferidos.

Descrição de Porosidade

5 A porosidade do substrato é um outro aspecto relevante para a produção de uma composição de catalisador da invenção. De um modo geral, o substrato deveria ser substancialmente poroso, embora quantidades materialmente insignificantes de volume de micro-, meso- e/ou macro-poro possam existir sem afetar, de um modo adverso, o uso intencionado da composição de catalisador. Devido ao fato de que o volume de microporo em
10 um material é muitas vezes difícil de ser detectado, duas medições de área superficial são aqui usadas, de um modo a determinar se um substrato é substancialmente não poroso para a identificação da composição de catalisador da invenção.

A primeira medição da área superficial, útil para detectar a
15 extensão de micro-, meso- e/ou macro-porosidade, é determinada através de um método de adsorção/dessorção térmica, adequado para a faixa de área superficial esperada sendo medida. Por exemplo, as medições de área superficial mais altas (por exemplo, > a cerca de 3 m²/g), N₂ BET, de acordo com o método descrito pela ASTM D 3663-03 (“S. A_{N₂-BET}”), seria
20 provavelmente uma técnica de medição de área superficial preferida. Embora outras medições de área superficial mais baixas (por exemplo, < a cerca de 3 m²/g) Kr BET, de acordo com o método descrito pela ASTM D 4680-95 (“S. A_{Kr-BET}”), seria provavelmente uma técnica de medição de área superficial preferida. A medição de área superficial mais preferida para a detecção de
25 micro-, meso- e/ou macro-porosidade será evidente para aqueles versado na técnica de análise de áreas superficiais de material sólidas e semi-sólidas. A segunda medição é uma área superficial de quimiossorção de sódio (“S. a_{Na}”), que pode ser expressa como uma alteração contra o tempo na titulação de NaOH usando o tipo de método analítico descrito por R. Iler em *Chemistry*

of Silica, John Wiley & Sons (1979), nas págs. 203 e 353 e definido de um modo mais específico acima sob a taxa $S. A_{Na}$ de alteração (“ $SARC_{Na}$ ”).

Deste modo, como aqui definido, o substrato será substancialmente não-poroso, contanto que o $S.A_{N_2-BET}$ ou $S. A_{Kr-BET}$ esteja em uma faixa de cerca de $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ a cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ e que o seu $SARC_{Na}$ seja inferior a ou igual a $0,5$ que, como acima discutido de um modo mais completo, é a razão dos dois volumes de titulação de NaOH, em que dominador da razão é o volume de solução de titulação de NaOH usado inicialmente, de um modo a titular em tempo zero, t_0 , uma mistura de suspensão de substrato contendo $1,5 \text{ g}$ do substrato em uma solução de NaCl $3,4 \text{ M}$ a partir de um pH de 4 a um pH de 9, a cerca de 25°C . Mas novamente, tal como acima mencionado, antes que a titulação de NaOH inicial seja iniciada para a determinação de $SARC_{Na}$, a mistura da suspensão aquosa precisa ser primeiramente ajustada para um pH de 4, usando ou uma pequena quantidade de ácido (HCl) ou de base (NaOH), correspondentemente. Além disso, tal como explicado acima, o volume cumulativo de titulador de NaOH usado em três intervalos de 5 minutos, de um modo manter a mistura da suspensão do substrato em um pH de 9 durante 15 minutos é $V_{total} - V_i$ (isto é, $V_{5 \text{ a } 15}$), o numerador da razão $SARC_{Na}$. Deste modo, se $V_{total} - V_i$ for inferior a ou igual a $0,5 V_i$, o $SARC_{Na}$ correspondente é inferior a ou igual a $0,5$. Deste modo, um substrato com um $SARC_{Na} \leq 0,5$ será substancialmente não-poroso, tal como aqui definido, provido que, de novo, o $S. A_{N_2-BET}$ ou $S. A_{Kr-BET}$ esteja também em uma faixa de a partir de cerca de $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ a cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Contanto que estes parâmetros de área superficial sejam satisfeitos, na extensão em que o substrato possui qualquer volume de microporo, mesoporo e/ou macroporo, ele seria de uma concentração insuficiente, distribuição e/ou tipo para afetar, de um modo adverso, o desempenho esperado da composição de catalisador para o seu uso intencionado.

A área superficial de sódio (“ $S. A_{Na}$ ”) é um procedimento de

titulação empírico, desenvolvido para formas essencialmente puras de SiO_2 na forma granular, em pó, ou de sol suspenso. O $S. A_{\text{Na}}$ é uma medida da reatividade e acessibilidade dos sítios protônicos superficiais ($\text{Vidro-O}^-\text{H}^+$), para os quais o SiO_2 puro corresponderia a sítios $\text{Si-O}^-\text{H}^+$. O comportamento dos vidros de silicato e dos silicatos cristalinos, que diferem de um modo acentuado na composição do SiO_2 puro com relação à estequiometria deste procedimento de titulação, não é conhecido ou previsível em termos de valor absoluto do titulador NaOH medido no experimento $S. A_{\text{Na}}$. As equações usadas por Sears e Iler para correlacionam o volume de NaOH do experimento de $S. A_{\text{Na}}$ com a área superficial N_2 -BET dos materiais SiO_2 estudados, não são, portanto, válidas para prever, de um modo confiável, as áreas superficiais absolutas das composições de silicato mais complexas. Isto é esperado, pois os grupos de $\text{Vidro-O}^-\text{H}^+$, que podem estar presentes em vidros de composições diversas, podem incluir porções tais que $\text{Al-O}^-\text{H}^+$, $\text{B-O}^-\text{H}^+$, $\text{Ti-O}^-\text{H}^+$, $\text{Mg-O}^-\text{H}^+$, assim como grupos protônicos estruturalmente mais diversos, associados com múltiplas porções $\text{Si-O}^-\text{H}^+$ em um único sítio Si (grupos Q^2), etc. Por um outro lado, a área superficial total de composições de vidro “tipo sílica”, tais que o quartzo lixiviado, por exemplo, podem ser determinadas de um modo bastante confiável usando o experimento $S. A_{\text{Na}}$, contanto que o tamanho de poro mínimo esteja em uma faixa acessível às medições BET de fase gasosa padrão, pois ela é compreendida primariamente de porções SiO_2 e $\text{Si-O}^-\text{H}^+$ em rede. No entanto, a acessibilidade difusional das porções de $\text{Vidro-O}^-\text{H}^+$ para íons de hidróxido (OH^-) e íons de sódio (Na^+), e portanto o percentual relativo de regiões microporosas contra mesoporosas, macroporosas e/ou substancialmente não-porosas, deve ser detectável com base na quantidade de NaOH que precisa ser adicionada (titulador) contra o período de tempo no experimento $S. A_{\text{Na}}$ de um modo a manter o pH final de 9. Deste modo, em suma, a acessibilidade de porções de $\text{Vidro-O}^-\text{H}^+$ para OH^- e Na^+ contra o tempo, conforme determinado pelo

experimento $SARC_{Na}$ acima descrito, pode ser tomada como uma medida razoavelmente confiável da presença de microporosidade, incluindo a porosidade de um tipo, que não pode ser acessível a medições BET de fase gasosa convencionais.

5 De um modo preferido, a área superficial do substrato pode permanecer substancialmente inalterada após o seu tratamento de lixiviamento com íon, que é frequentemente o caso com vidros resistentes mais alcalinos (“AR”). No entanto, em certos casos, pode haver alguma depleção de íon a partir da rede do substrato sem afetar de um modo
10 significativo da estrutura do microporo do substrato, se houver, e deste modo evitando um efeito adverso sobre o desempenho esperado da composição de catalisador para o seu uso intencionado. Mas na extensão em que existe uma depleção de íon significativa e o lixiviamento concomitante a partir da rede do substrato, são igualmente criadas regiões microporosas no substrato. Deste
15 modo, como acima mencionado, esta estrutura microporosa no substrato é indicada por um $SARC_{Na}$ maior do que cerca de 0, 5. Uma rede de substrato que exiba estas propriedades desenvolveu uma estrutura de microporos suficiente, em particular na região subsuperficial, que teria igualmente um efeito adverso sobre a capacidade do substrato para sustentar o seu estado
20 superficialmente ativo, e portanto, afetar de um modo adverso o desempenho esperado da composição de catalisador para o seu uso intencionado.

Descrição de Corpos Moldados, Formas e Tamanho de Substrato

Os corpos moldados e as formas de substratos suados para a produção da composição de catalisador da invenção são diversos. Exemplos
25 de corpos moldados adequados incluem, sem limitação, fibras, fibras fibriladas, partículas cilíndricas (por exemplo, pelotas), partículas esféricas (por exemplo, esferas), partículas elípticas (por exemplo, elipsóides), partículas planas (por exemplo, flocos), partículas fraturadas irregulares, partículas espirais ou helicoidais e combinações das mesmas.

Exemplos de corpos ou compósitos formados adequados, que tais partes moldadas de substrato podem assumir incluem, sem limitação, compósitos tecidos, compósitos não tecidos, tecidos de malha, extrusados, anéis, selas, cartuchos, membranas, membranas ligadas em espiral, filtros, toalhas de fibra, fibras picadas e combinações dos mesmos.

Em alguns casos, dependendo do uso intencionado da composição de catalisador, os corpos ou compósitos (coletivamente, “compósitos”) podem ser formados com um substrato catalítico usando qualquer um de uma variedade de materiais adequados como meios de formação, incluindo, sem limitação, boemita, titânia hidratada e TiO_2 zircônia hidratada e ZrO_2 , gama alumina, alfa alumina, sílica, argilas, fibras poliméricas naturais e sintéticas, resinas poliméricas, e solvente e polímeros solúveis em água, que o substrato contenha constituintes catalíticos do Tipo – 1 ou do Tipo – 2 (descritos de um modo mais completo abaixo). De um modo preferido, o substrato catalítico deve estar posicionado de um modo tal que ele esteja localizado ou que esteja substancialmente próximo da superfície externa do compósito (isto é, sobre a periferia externa do material compósito). Sem que estejamos limitados a qualquer teoria, acredita-se que a colocação de uma porção substancial do substrato catalítico sobre e/ou na região periférica do material compósito do catalisador (“periferia do compósito”) irá reduzir a extensão, em que os efeitos difusionais intra-compósito indesejáveis podem ser introduzidos.

Deste modo, deve ser entendido que uma distância adequada para o posicionamento de uma porção substancial do substrato catalítico em e/ou sobre a periferia compósita irá depender do uso intencionado do material compósito do catalisador, das dimensões totais do compósito do catalisador, do corpo moldado e das dimensões e forma totais do substrato catalítico. Deste modo, em uma diversidade de configurações e tamanhos de materiais compósitos, a espessura média desta periferia do compósito, em e/ou sobre a

qual os substratos catalíticos podem ser colocados, deverá estar em uma faixa de cerca de 1 micrometro a cerca de 400 micrometros. De um modo preferido, a espessura média desta periferia do material compósito está em uma faixa de a partir de cerca de 1 micrometro a cerca de 250 micrometros e de um modo mais preferido de cerca de 1 micrometro a cerca de 150 micrometros.

Dependendo do uso intencionado da composição de catalisador, no entanto, poderão haver casos em que a distribuição do substrato substancialmente em todo o meio de formação pode ser desejável. Por exemplo, sem limitação, nos processos em que a exposição estendida dos reagentes e/ou intermediárias da reação é desejável, pode ser preferível que o substrato seja de material compósito (de novo, quer um substrato cataliticamente ativo do Tipo 1 ou do Tipo 2) substancialmente em todo o meio de formação, de um modo preferido, embora não necessariamente, tendo uma distribuição de tamanho de poro controlada.

O tamanho mínimo dos substratos (isto é, uma dimensão máxima média da partícula do substrato) usada para a produção dos corpos ou compósitos formados está, de um modo geral, em uma faixa de mais do que cerca de 0,05 micrometros a menos do que ou igual a cerca de 150 micrometros, de um modo preferido de cerca de 0,2 micrometros a menos do que ou igual a cerca de 150 micrometros, e de um modo preferido de cerca de 0,2 micrometros a cerca de 50 micrometros. No entanto, os substratos fora desta faixa poderia ainda ser efetivos, por exemplo em formas de fibra contínua acima mencionadas, sem afetar, de um modo adverso, o desempenho esperado da composição do catalisador, dependendo do uso intencionado da composição e de outras variáveis do processo potencialmente afetadas pela forma e pelo corpo moldado da composição.

Deve ser entendido por aqueles versados na técnica que a operação de formação do material compósito irá igualmente introduzir macro-, meso -e/ou micro-porosidade no compósito acabado potencial. Esta

porosidade não é, no entanto, introduzida no componente superficial funcionalizado da composição do catalisador, como aqui descrito, durante a operação de formação do material compósito.

II. Ativação da Superfície do Substrato

5 Os substratos usados para a produção da composição de catalisador da invenção podem ser tornados superficialmente ativos com um ou mais primeiros constituintes tendo um primeiro tipo de interação iônica e/ou eletrostática com o substrato (“precursor de constituinte Tipo -1”). Como mais plenamente explicado abaixo, um precursor de constituinte do

10 Tipo 1 pode, em si mesmo, ser cataliticamente efetivo ou pode ser adicionalmente tratado de um modo a produzir uma região cataliticamente ativa, tendo uma espessura média \leq a cerca de 30 nm, de um modo preferido \leq a cerca de 20 nm e de um modo mais preferido \leq a cerca de 10 nm, e/ou na superfície do substrato. Por exemplo, em certos casos, dependendo do uso

15 intencionado das composições de catalisador, contanto que o substrato obtido possua o tipo apropriado e o grau de estrutura de poro (se houver) e um ponto isoelétrico (IEP) e uma faixa adequada para o uso intencionado, o substrato pode ser suficientemente superficialmente ativo, conforme recebido, ou ser cataliticamente efetivo. De um modo opcional, embora preferido, os

20 substratos podem ser tratados para modificar ainda mais e/ou para aumentar a sua atividade superficial. Além disso, de um modo opcional, os substratos podem ser tratados de um modo a remover quaisquer revestimentos orgânicos ou outros possíveis contaminantes, que seria esperado que viessem a interferir com desempenho da composição do catalisador. Além disso, conforme

25 discutido mais plenamente abaixo, sob “Type-2 Constituent Precursor Integration Treatment”, dependendo do uso intencionado da composição do catalisador, pode ser ainda preferível tratar adicionalmente a superfície do substrato com um método de tratamento de troca de íon (IEX), troca de íon posterior (BIX) e/ou adsorção eletrostática (EA), que integre um ou mais

segundos constituintes sobre e/ou na superfície do substrato tendo um segundo tipo de interação iônica e/ou eletrostática com o substrato, o que produz uma região cataliticamente ativa, tendo uma espessura média de ≤ 30 nm, de um modo preferido de ≤ 20 nm e mais preferivelmente de ≤ 10 nm, sobre e/ou na superfície do substrato, de um modo correspondente.

Tratamento de Remoção do Contaminante do Substrato

Um tratamento de remoção de contaminante pode ser opcional, dependendo da composição das substâncias encontradas, de um modo típico, sobre a superfície do substrato e de se seria esperado que tais substâncias interferissem com a preparação da composição do catalisador e/ou com seu desempenho esperado para o uso intencionado. Por exemplo, o vidro AR é, de um modo típico, manufaturado com um revestimento orgânico (isto é, de encolamento) usado de um modo a facilitar o seu processamento, tal que a dispersão em formulações, aquosas. Este revestimento ou encolamento orgânico, no entanto, pode interferir com a preparação da composição do catalisador, se o seu desempenho catalítico não for pelo menos na maioria, se não, em todos os usos, intencionado. Deste modo, o revestimento orgânico deve ser removido.

A calcinação é um método preferido para a remoção de um tal revestimento orgânico. Como o objetivo primário deste tratamento é a remoção de contaminante a partir do substrato, as condições para este tipo de tratamento de calcinação não são particularmente cruciais para a ativação superficial bem sucedida do substrato. Em certos casos, dependendo da natureza do contaminante a ser removido a partir do substrato, um solvente, tensoativo, lavagem aquosa ou um outro meio adequado pode ser usado para remover, de um modo satisfatório, o contaminante.

Na extensão em que a calcinação é usada, no entanto, é preferível calcinar o substrato em uma atmosfera de oxidação (por exemplo, sob ar ou O_2). Além disso, é importante selecionar uma temperatura de

calcinação, suficientemente alta para que sejam removidos os contaminantes objetivados, mas suficientemente baixa para evitar, de um modo razoável, o ponto de amolecimento do material. De um modo geral, a temperatura de calcinação deve estar pelo menos 50°C abaixo do ponto de amolecimento do material do substrato mencionado. De um modo preferido, a temperatura de calcinação deve estar pelo menos cerca de 100°C abaixo do ponto de amolecimento do material do substrato. No caso de vidro AR, por exemplo, uma temperatura de calcinação de remoção de contaminante pode estar em uma faixa de cerca de 300°C a cerca de 700°C para a maioria dos tipos de vidro AR. De um modo geral, o material do substrato deve ser calcinado durante cerca de 2 a 14 horas e de um modo preferido durante cerca de 4 a 8 horas. Apesar disto, este período de tempo de calcinação pode variar a além destes intervalos de tempo, dependendo da natureza do substrato obtido e dos contaminantes objetivados para serem removidos a partir do substrato.

15 **Ativação Superficial através de Tratamento de Lixiviamento com Íon**

Após quaisquer contaminantes potenciais serem substancialmente removidos a partir do substrato, o substrato pode ser então tratado de um modo a produzir um estado superficialmente ativo e um ponto isoelétrico desejado (“IEP”), contanto que o IEP inicial obtido com o substrato não esteja na faixa desejada. Em alguns casos, no entanto, um substrato, conforme recebido, pode ser suficientemente superficialmente ativo, de um modo a ser adicionalmente modificado por um ou mais dos outros tratamentos descritos mais plenamente a baixo, sem um tratamento de lixiviamento com íon do primeiro tipo (IEX-1), primeiramente discutido, em maiores detalhes, dentre os outros tratamentos descritos mais plenamente abaixo. Em outras palavras, a composição elementar do substrato, em particular na ou substancialmente próxima à superfície externa, pode ser suficiente para que seja obtido o IEP desejado. Em muitos casos, no entanto, a composição elementar do substrato irá requerer alguma modificação para

mudar o seu IEP inicial e obter um IEP adequado, por sua vez, para o estado superficialmente ativo desejado, no tipo e no grau, dependendo do uso intencionado da composição de catalisador.

Este estado superficialmente ativo, com um ou mais primeiros
5 constituintes tendo (i) um primeiro estado de oxidação e (ii) um primeiro tipo de interação iônica e/ou eletrostática com o substrato, pode ser suficiente para que seja produzida uma região cataliticamente ativa, tendo uma espessura média de \leq cerca de 30 nm, de um modo preferido de \leq 20 nm, e de um modo mais preferido de \leq cerca de 10 nm, e/ou na superfície do substrato, e, deste
10 modo, provendo o desempenho esperado da composição do catalisador para o uso intencionado. Por exemplo, sem limitação, os sítios de ácido de Bronsted ou de Lewis e os sítios de base de Bronsted ou de Lewis sobre e/ou na superfície do substrato, podem ser efetivos para a promoção de algum tratamento de hidrocarboneto, hetero-hidrocarboneto (por exemplo,
15 hidrocarboneto contendo oxigênio) e tratamento de não-hidrocarboneto, conversão e/ou processos de refino.

Em outros casos, no entanto, com base no uso intencionado da composição de catalisador, pode ser preferível tratar adicionalmente a superfície do substrato com um ou mais dos métodos de troca de íon abaixo
20 descritos para (i) um segundo estado de oxidação, que pode ser o mesmo ou diferente daquela do primeiro estado de oxidação e (ii) um segundo tipo de interação iônica e/ou eletrostática com o substrato, suficiente para que seja produzida uma região cataliticamente ativa, tendo uma espessura média de \leq 30 nm, de um modo preferido de \leq 20 nm e de um modo mais preferido de \leq
25 10 nm, sobre e/ou na superfície do substrato.

Voltando agora ao tratamento de ativação superficial, o tratamento envolve pelo menos um tratamento de lixiviamento com íon, de um modo a obter um primeiro tipo de substrato com troca de íon do Tipo 1 (IEX-1). Deve ser entendido, no entanto, que quanto o substrato, como

recebido, possui um IEP adequado para o uso intencionado da composição de catalisador, o IEX -1 tem também a intenção de descrever este primeiro tipo de substrato.

De um modo geral, este tratamento de lixiviamento com íon é executado a través de qualquer método a adequado, efetivo para a remoção da espécie iônica desejada em um modo substancialmente heterogêneo através da superfície do substrato, sem causar uma erosão significativa na rede do substrato (por exemplo, evitando a produção de qualquer estrutura de microporo, seja na região superficial e/ou na região subsuperficial). Por exemplo, sem limitação, a maioria dos ácidos, sejam inorgânicos ou orgânicos, e várias agentes de quelação são adequados para o uso no tratamento de lixiviamento com íon. De um modo preferido, são usados ácidos inorgânicos, por exemplo, sem limitação, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido acético, ácido perclórico, ácido bromídrico, ácido clorossulfônico, ácido trifluoroacético e combinações dos mesmos.

De um modo geral, a concentração de uma solução ácida usada em um tratamento de lixiviamento com íon depende das propriedades do substrato (por exemplo, afinidade do (s) íon(s) a ser(em) removido(s) a partir da rede de vidro, resistência do vidro após certos íons da rede serem removidos, etc.), e a extensão, na qual o IEP do substrato precisa ser trocado e o uso intencionado da composição de catalisador. De um modo preferido, a concentração de uma solução ácida usada em um tratamento de lixiviamento com íon pode estar em uma faixa de cerca de 0,5%, em peso, a cerca de 50%, em peso, de um modo mais preferido em uma faixa de 2, 5%, em peso, a cerca de 25%, em peso, e de um modo mais preferido em uma faixa de cerca de 5%, em peso, a cerca de 10%, em peso.

Os agentes de quelação precisam ser também usados em um tratamento de lixiviamento com íon. Por exemplo, sem limitação, ácido etilenodiaminatetraacético (“EDTA”), éteres coroa, sais de oxalato,

poliaminas, ácidos policarboxílicos e combinações dos mesmos.

De um modo geral, a concentração de um agente de quelação usado em um tratamento de lixiviamento com íon depende das propriedades do substrato (por exemplo, afinidade de íon (s) a ser (em) removido(s) a partir da rede de vidro, concentração de vidro após certos íons da rede serem removidos, etc.) e o uso intencionado da composição do catalisador. De um modo preferido, a concentração de uma solução de agente de quelação usada em um tratamento de lixiviamento com íon pode estar em uma faixa de cerca de 0,001%, em peso, até a saturação, mas de um modo mais preferido está em uma faixa de 0,01%, em peso, até a saturação.

De um modo geral, as condições de tratamento térmico, tais que a temperatura de aquecimento, o período de tempo de aquecimento, e as condições de mistura para o tratamento de lixiviamento com íon são selecionadas tendo em vista o tipo e a concentração de ácido ou agente de quelação usado e as propriedades do substrato.

Dependendo da concentração da solução de ácido ou de agente de quelação, a temperatura de aquecimento pode ser amplamente variada. De um modo preferido, no entanto, a temperatura de aquecimento para um tratamento de lixiviamento com íon, ácido, está em uma faixa de cerca de 20°C a cerca de 200°C e de um modo mais preferido de cerca de 40°C a cerca de 90°C.

Dependendo da concentração da solução de ácido ou de agente de quelação e do período de tempo de aquecimento, o período de tempo de aquecimento para o tratamento de lixiviamento com íon pode ser variado. De um modo preferido, o período de tempo de aquecimento para o tratamento de lixiviamento com íon está em uma faixa de cerca de 15 minutos a cerca de 48 horas, e de um modo mais preferido está em uma faixa de cerca de 30 minutos a cerca de 12 horas.

De um modo geral, as condições de mistura são selecionadas

tendo em vista o tipo e a concentração do ácido ou agente de quelação usado e as propriedades do substrato (por exemplo, a afinidade do(s) íon(s) a serem removidos a partir da rede do vidro, a concentração do vidro após certos íons da rede serem removidos, etc.) e a duração do tratamento térmico. Por exemplo, sem limitação, as condições de mistura podem ser contínuas ou intermitentes, e podem ser mecânicas, fluidizadas, de tombamento, rolamento, ou manuais.

Em suma, a combinação da concentração de ácido ou de agente de quelação, as condições de tratamento térmico e as condições de mistura são determinados tendo em vista a obtenção de um grau suficiente de troca iônica (“IEX”) entre o ácido ou o agente de quelação e o (s) íon(s) do substrato objetivado(s), necessários para que seja produzido um estado superficialmente ativo, desejado ou para o(s) tratamento(s) subsequente do substrato, ou para o uso intencionado da composição de catalisador.

Após o tratamento de lixiviamento com íon ser completado, o substrato tratado com o lixiviamento com íon é preferivelmente isolado através de qualquer meio adequado, incluindo, sem limitação, meios de filtração, meios de centrifugação, decantação e combinação dos mesmos. Depois disso, o substrato tratado com o lixiviamento com íon é lavado com um ou mais líquidos (s) de enxaguadura adequados, tais que água deionizada e/ou um solvente orgânico solúvel em água adequado (por exemplo, metanol, etanol ou acetona) e secados em a partir de cerca da temperatura ambiente a 110°C durante cerca de 20 a 24 horas.

Tratamento de Troca de Íon Posterior

Em alguns casos, dependendo do uso intencionado da composição de catalisador, pode ser preferível submeter o substrato selecionado a uma troca de íon posterior (“BIX”), ou a um tratamento de troca de íon em dois estágios, aqui referido coletivamente como a um tratamento com BIX. Um tratamento com BIX é descrito como uma troca “de íon

posterior”, sem limitação, de um modo geral porque íons de um tipo (por exemplo, Na^+), que são removidos a partir do substrato com um tratamento de lixiviamento com íon são subsequentemente colocados de volta ou retornados ao substrato através da mistura do substrato lixiviado com íon com uma
5 solução de sal (por exemplo, NaCl), que compreende íons do tipo inicialmente removido. Se os íons que são removidos a partir do substrato são necessariamente retornados ao mesmo local que eles inicialmente ocupavam no substrato não está claro. Mas independentemente de se os íons inicialmente deslocados são desviados lateralmente, no total, em parte ou no todo, a partir
10 do tratamento com BIX, deve ser entendido que o tratamento com BIX aqui descrito cobre todas as composições de catalisador provenientes de qualquer uma destas possíveis variações de colocação de sítio de íon.

De um modo geral, os tipos de soluções salinas usados para o tratamento de um substrato tratado por lixiviamento com íon irá depender do
15 tipo de íon(s) da troca de íon posterior. De um modo preferido, apenas um tipo de íon será trocado posteriormente, mas pode ser desejável, em certos casos a troca de íon posterior de dois ou mais íons.

Quaisquer íons suscetíveis à remoção usando o tratamento de lixiviamento com íon acima descrito podem ser submetidos à troca de íon
20 posterior. Alguns exemplos de tais íons incluem, sem limitação, íons de metais alcalinos do Grupo 1 (anteriormente Grupo IA), tais que Li, Na e K, e metais alcalino terrosos do Grupo 2 (anteriormente Grupo IIA), tais que Be, Mg, Ca, NH_4^+ , e cátions de alquilamônio, e pequenos polícatíons orgânicos. De um modo preferido, os íons de metal alcalino e NH_4 são os íons
25 objetivados preferidos para um tratamento com BIX, enquanto que Na^+ e NH_4^+ são os íons BIX preferidos e Na^+ é um íon de BIX particularmente preferido.

De um modo geral, a concentração das soluções salinas usadas para o tratamento com BIX irão depender do tipo de substrato tratado com

lixiviamento de íon, sendo submetido a um tratamento com BIX e a afinidade relativa do íon de BIX para retornar ao substrato tratado com lixiviamento de íon, de novo, independentemente do sítio, o íon de BIX retorna à rede do substrato (por exemplo, a afinidade relativa de Na^+ para o substrato contra H^+). Para a maior parte de tipos de substratos de vidro, tais que, sem limitação, AR, A ou vidro de quartzo, cerca de 0,001 mol/l a 5 mol/de concentração de solução de sal de BIX são preferidos, enquanto que cerca de 0,05 mol/l a 3 mol/l da solução de sal de BIX, são mais preferidos.

De um modo típico, as condições de tratamento térmico, tais que a temperatura de aquecimento, o período de tempo de aquecimento e as condições de mistura, para o tratamento com BIX, são selecionados tendo em vista o tipo e a concentração da solução de sal de BIX usada, e das propriedades do substrato.

De um modo preferido, a temperatura de aquecimento para o tratamento com BIX usando a solução de sal de BIX pode estar em uma faixa de cerca de 20°C a cerca de 200°C e de um modo mais preferido de cerca de 30°C a cerca de 95°C.

Dependendo da concentração da solução de sal de BIX e da temperatura de aquecimento selecionada, o período de tempo de aquecimento para o tratamento com BIX pode ser variado. De um modo preferido, o período de tempo de aquecimento para o tratamento com BIX está em uma faixa de cerca de 5 minutos a cerca de 24 horas, de um modo mais preferido está em uma faixa de cerca de 30 minutos a cerca de 8 horas.

De um modo geral, as condições de mistura são selecionadas tendo em vista o tipo e a concentração da solução de sal de BIX usada e as propriedades do substrato (por exemplo, a afinidade do íon (s) a ser removido a partir da rede de vidro, a concentração do vidro após certos íons da rede terem sido removidos, etc.) e a duração do tratamento térmico. Por exemplo, sem limitação, as condições podem ser contínuas ou intermitentes, e podem

ser mecânicas, fluidizadas, de tombamento, rolamento ou manuais.

Em suma, a combinação da concentração da solução de sal de BIX, das condições de tratamento térmico e das condições de mistura são baseadas, de um modo substancial, no retorno de uma quantidade suficiente e na distribuição do íon de BIX de volta ao substrato, independentemente de seu sítio na rede do substrato, necessário para a produção do tipo e grau de carga superficial requerido para que seja produzido o estado superficialmente ativo desejado ou para o(s) tratamento subsequente do substrato ou para o uso intencionado da composição de catalisador.

10 **Ajuste da Carga Superficial do Substrato através do Ajuste do pH**

De um modo preferido, uma carga superficial negativa sobre o substrato é desejada de um modo a sustentar uma interação eletrostática ou afinidade com um constituinte(s) positivamente carregado (por exemplo, metal alcalino terroso catiônico, um constituinte de metal de transição, etc.).

15 No entanto, para alguns usos da composição de catalisador potenciais, uma carga superficial positiva pode ser desejável para suportar uma interação ou afinidade eletrostática com um constituinte negativamente carregado (por exemplo, um oxianions de metal de transição, um ânions de sulfato, um ânion de polialogeneto de metal nobre, etc.).

20 Como um regra geral, a carga superficial do substrato pode ser trocada ou para um estado positivo líquido ou para um estado negativo líquido através do ajuste do pH de uma mistura de substrato tratado com lixiviamento de íon/IEX ou abaixo ou acima do ponto isoelétrico do substrato (“IEP”). Lembrando, o IEP é também conhecido como carga de ponto zero (“ZPC”).

25 Deste modo, colocado de um outro modo, o IEP (ou ZPC) pode ser considerado com o pH, no qual a superfície de um material em umidade incipiente possui uma carga superficial zero. Deste modo, o ajuste do pH de uma mistura de água de substrato/IEX a um pH superior ao substrato IEP (ou ZPC) produz uma carga superficial negativa líquida sobre o substrato. De um

modo alternativo, o ajuste do pH de uma mistura de água de substrato IEX a um pH inferior ao IEP do substrato (ou ZPC) produz uma carga superficial positiva líquida sobre o substrato.

5 Por exemplo, sem limitação, quando um vidro AR possui um IEP igual a 9,6, o ajuste do pH de um vidro AR tratado com lixiviamento de íon a um pH > 9,6 irá produzir uma carga superficial negativa líquida sobre a superfície do vidro. Dependendo do perfil de IEP do vidro AR, pode ser preferível ajustar o pH em uma ou talvez duas ou mais unidades de pH acima do IEP do substrato, de um modo a assegurar que a sua carga superficial seja bem sustentada.

10 Os tipos de soluções usadas para a produção de um tal ajuste de pH irão depender da compatibilidade com outros reagentes, da estabilidade do vidro e da densidade de carga desejada, dentre outros fatores. De um modo geral, qualquer base diluída pode ser usada para ajustar a carga superficial do substrato à direita de seu IEP (isto é, de um modo a produzir uma carga superficial negativa líquida) e qualquer ácido diluído pode ser usado para ajustar a carga superficial do substrato para a esquerda de seu IEP (isto é, de um modo a produzir uma carga superficial positiva líquida). Ou ácidos orgânicos ou inorgânicos e bases podem ser usados em uma concentração diluída, os ácidos inorgânicos sendo, de um modo geral, preferidos. De um modo geral, a concentração da solução de base ou ácido diluída irá depender do tipo de ácido ou base e de sua constante de dissociação e do pH adequado para a obtenção do tipo e densidade desejados de carga superficial.

25 Em alguns casos, pode ser desejável integrar um constituinte catalítico ou precursor em um pH, que produz uma carga superficial do mesmo sinal que o precursor ou constituinte catalítico iônico. Sob estas condições, o mecanismo do tipo de adsorção eletrostática (EA) não é provável. No entanto, sem que estejamos limitados por qualquer teoria, a troca de íon direta (IEX) ou a troca posterior (BIX) em sítios superficiais que

podem ser trocados pode ocorrer, resultando na integração do precursor ou constituinte catalítico, que é fisicamente e/ou quimicamente diferente do mesmo componente integrado sob o mecanismo de adsorção eletrostático (EA). Por exemplo, certas porções superficiais do substrato, que contêm um

5 cátion (ou ânion) suscetíveis ao deslocamento por um precursor ou constituinte catalítico do mesmo sinal podem prover os sítios de troca para IEX ou BIX discreto, mas contudo efetivo, com porções superficiais do substrato. Por exemplo, sem limitação, porções tais que, porções silóxi (-Si-O⁻ Na⁺) contêm íons Na⁺, que podem ser deslocados, pelo menos em parte, por

10 um metal catalítico carregado ou precursor de complexo metálico, tal que, sem limitação, Pd (NH₃)₄²⁺, de um modo a produzir um substrato com uma quantidade cataliticamente efetiva de constituintes catalíticos.

Ajuste do pH para Controlar a Carga Superficial do Substrato Tratado com BIX

15 Como no caso do tratamento com IEX ou de um segundo tratamento com IEX (“tratamento com IEX-2”, discutido abaixo), um ajuste de pH pode ser também desejado para certos tratamentos BIX, embora não sejam, necessariamente, requeridos. De novo, a extensão de ajuste de pH requerida irá depender, de um modo geral, do IEP do substrato, de seu IEP

20 contra a curva de perfil de carga superficial e do tipo de carga desejado, tendo em vista que um segundo constituinte seja integrado com a superfície em um tratamento de IEX -2, assim como o tipo de íon (s) de BIX trocados.

Os tipos de soluções usados para a produção de um tal ajuste de pH irão depender da compatibilidade com outros reagentes, da estabilidade

25 do substrato na faixa de pH de interesse, e da densidade de carga desejada, dentre outros fatores. Geralmente, qualquer base diluída pode ser usada para ajustar a carga superficial do substrato para a direita de seu IEP (isto é, de um modo a produzir uma carga superficial negativa líquida) e qualquer ácido diluído pode ser usado de um modo a ajustar a carga da superfície do

substrato para a esquerda de seu IEP (isto é, de um modo a produzir uma carga superficial positiva líquida). Ou ácidos orgânicos ou inorgânicos e bases podem ser usados em uma concentração diluída. De um modo geral, a concentração da solução de ácido ou base diluída irá depender do tipo de ácido ou base usado e de sua dissociação constante, em um pH adequado para a obtenção do tipo e densidade desejados de carga superficial.

III. Tratamento de Integração do Precursor do Constituinte Tipo 2

Quer o substrato seja superficialmente ativo, conforme recebido, ou seja um substrato tratado por lixiviamento com íon (isto é, um substrato tratado com IEX -1), ou um substrato tratado com BIX, de modo preferido, o substrato é adicionalmente tratado com pelo menos um segundo precursor do constituinte (“precursor do constituinte Tipo -2”) ou (i) um segundo tratamento de troca iônica (“IEX-2”, (ii) um tratamento de adsorção eletrostática (EA) ou (iii) alguma combinação de um tratamento de IEX-2 e EA, para a integração de um ou mais precursores de constituinte sobre e/ou na superfície do substrato tendo um segundo tipo de interação iônica e/ou eletrostática com o substrato. Por sua vez, dependendo do uso intencionado, alguns precursores de constituinte Tipo -2, sem tratamento adicional, podem produzir uma região cataliticamente ativa ou, submetidos a um tratamento adicional, podem produzir uma região cataliticamente ativa, que compreende um ou mais constituintes Tipo -2. Mas quer a região cataliticamente ativa compreenda (a) um precursor de constituinte Tipo -2, (b) um constituinte Tipo 2, proveniente do precursor (es) de constituinte Tipo 2, ou (c) alguma combinação dos mesmos, a região catalítica possui uma espessura média \leq a cerca de 30 nm, de um modo preferido \leq a cerca de 20 nm e de um modo mais preferido \leq a cerca de 10 nm sobre e/ou na superfície do substrato.

Como previamente mencionado, em alguns casos, um substrato como recebido ou um substrato tratado por lixiviamento de íon pode ser cataliticamente efetivo, dependendo do uso intencionado da composição

de catalisador. No entanto, para muitos usos potenciais, será muitas vezes preferível submeter o substrato selecionado a um tratamento com IEX-2 e/ou EA. Por exemplo, sem limitação, a taxa de reação, a seletividade e/ou a eficiência de energia de muitos processos adequados para o uso, as
5 composições de catalisador da invenção podem ser significativamente aumentadas pelo deslocamento de pelo menos uma porção do primeiro constituinte (constituinte Tipo -1) e integração de um segundo tipo de constituinte (constituinte Tipo 2) com a superfície do substrato.

Sem estarmos limitados pela teoria, os íons do precursor do
10 constituinte Tipo 2 podem ser integrados através da interação iônica direta ou indireta com sítios de troca iônica específicos opostamente carregados sobre e/ou na superfície do substrato, através de interação por adsorção eletrostática com uma superfície de substrato opostamente carregadas, alguma combinação dos mesmos ou ainda algum outro tipo de interação de precursor -carga -para
15 superfície, ainda por ser entendida. Mas, independentemente da natureza do (s) precursor(es) do constituinte do Tipo 2 possam ter com um substrato como recebido, tratado com IEX-1, ou tratado com BIX, um segundo tipo de interação carga-para-superfície do precursor é produzida, que irá, deste modo, produzir uma região cataliticamente ativa, tendo uma espessura média \leq a
20 cerca de 30 nm, de um modo preferido \leq a cerca de 20 nm e de um modo ainda mais preferido \leq a cerca de 10 nm, sobre e/ou na superfície do substrato.

Estritamente para a facilidade de discussão abaixo e sem a intenção de limitar o escopo da invenção aqui descrita, o IEX-2 a ser aqui
25 usado refere-se, de um modo coletivo, à faixa diversa de interações geralmente descritas como interação carga-para-superfície do precursor do constituinte Tipo e ou interações de precursor do constituinte Tipo 2.

De um modo geral, os tipos de soluções salinas usados para o aquecimento de um substrato tratado com IEX-1 ou tratado com BIX irá

depende do tipo de íon (s) a ser(em submetido(s) à troca de íon no tratamento com IEX-2. Ou um tipo de íon pode ser submetido à troca iônica, ou pode ser desejável, em certos casos, submeter à troca iônica dois ou mais íons, seja de um modo concorrente ou sequencial.

5 No caso em que dois tipos diferentes de íons de precursor de constituinte sejam integrados com o substrato, o tratamento com IEX-2 é aqui referido como a um tratamento de troca de íon dupla ou a um tratamento IEX-2 duplo. Deste modo, quando três diferentes tipos de íons de precursor de constituinte forem integrados com o substrato, o tratamento com IEX-2 é
10 denominado um tratamento IEX-2 triplo ou um tratamento de troca de íon triplo.

Descrição de Precursor e de Constituinte Tipo -2

 Quaisquer soluções salinas de íons IEX-2 quimicamente suscetíveis ou ao deslocamento de íons sobre a superfície de substrato tratada
15 com BIX, tratada com IEX-1, como recebida, ou tendo uma afinidade de carga para a interação eletrostática com a superfície do substrato tratada com BIX ou tratada com IEX-1, podem ser usadas.

 Deste modo, os íons IEX-2 são precursores de constituintes, que podem ser usados como constituintes Tipo 2. Como acima mencionado,
20 dependendo de seu uso intencionado, estes precursores IEX-2 iônicos (isto é, precursores de constituinte Tipo 2) podem ser cataliticamente efetivos e, se assim o for, podem operar, em seu estado de precursor, como constituintes Tipo -2 em um tipo de composição de catalisador, mesmo que tais íons possam também operar como precursores IEX-2 na preparação de um outro
25 tipo de composição de catalisador. De um modo geral, no entanto, os precursores IEX-2 iônicos (úteis para a obtenção de constituintes do Tipo 2 integrados com a superfície do substrato), incluem, sem limitação, ácidos de Bronsted ou de Lewis, bases de Bronsted ou de Lewis, cátions de metais nobres e cátions e ânions de complexo de metal nobre, cátions de metal de

transição e cátions e ânions de complexo de metal de transição, oxiânions de metal de transição, ânions de calconídeo de metal de transição, oxiânions do grupo principal, halogenetos, íons de terras raras, cátions e ânions do complexo de terras raras e combinações dos mesmos.

5 De novo, dependendo do uso intencionado da composição de catalisador, certos íons IEX-2 podem, em si mesmos, ser cataliticamente efetivos no estado de precursor, quando integrados com o substrato adequado, de um modo a produzir um constituinte do Tipo 2. Alguns exemplos de precursores IEX-2 que, de um modo opcional, sem tratamento adicional, 10 podem ser cataliticamente efetivos, incluem, sem limitação, ácidos de Bronsted ou de Lewis, bases de Bronsted ou de Lewis, cátions de metal nobre, cátions de metal de transição, oxiânions de metal de transição, oxiânions do grupo principal, halogenetos, hidróxidos de terras raras, óxidos de terras raras, e combinações dos mesmos.

15 Alguns exemplos de metais nobres e de transição, úteis como precursores de constituintes do Tipo 2 incluem, sem limitação, sais iônicos e sais de íon complexo dos Grupos 7 a 11 (anteriormente os Grupos IB, IIB, VB, VIb, Vb, VIII), tais que Pt, Pd, Ni, Cu, Ag, Au, Rh, Ir, Ru, Re, Os, Co, Fe, Mn, Zn e combinações dos mesmos. Sais iônicos de Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Re, 20 Cu, Ag, Au, e Ni são em particular preferidos para um tratamento IEX-2. Por razões de conveniência, os elementos destes grupos podem ser observados, por exemplo, em uma Tabela Periódica dos Elementos apresentados em [http://pearl 1. Lanl. Gov/periodic/default. Htm](http://pearl1.lanl.gov/periodic/default.htm) usando o sistema IUPAC de numeração dos grupos (assim como apresentando números de grupo 25 anteriormente usados).

Alguns exemplos de oxiânions de metal de transição, úteis como precursores do constituinte do Tipo 23 incluem, sem limitação, sais iônicos do Grupo 5 e 6 (anteriormente Grupos VB e VIb), tais que VO_4^{3-} , WO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$, MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$, ReO_4^- ; e combinações dos

mesmos. Sais iônicos de Re, Mo, W e V são, em particular, preferidos para um tratamento com IEX-2.

5 Alguns exemplos de ânions de calconídeo de metal de transição, úteis como precursores de constituinte Tipo 2 incluem, sem limitação, os sais iônicos do Grupo 6 (anteriormente Grupo Vib), tais que MoS_4^{2-} , WS_4^{2-} , e combinação dos mesmos.

10 Alguns exemplos de oxiânions do grupo principal, úteis como precursores do constituinte Tipo 2 incluem, sem limitação, os sais iônicos do grupo 16 (anteriormente Grupo Via), tais que SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , e combinação dos mesmos. Os sais iônicos de SO_4^{2-} são, de um modo particular, preferidos para um tratamento com IEX-2.

15 Alguns exemplos de halogenetos úteis como precursores do constituinte Tipo 2 incluem, sem limitação, sais iônicos do Grupo 17) anteriormente Grupo VIIa), tais que F^- , Cl^- , Br^- , I^- e combinações dos mesmos. Os sais iônicos de F^- e Cl^- são particularmente preferidos para um tratamento com IEX-2.

20 Alguns exemplos de íons de terras raras e de cátions ou íon complexos de terras raras, úteis como precursores de constituinte Tipo 2, incluem, sem limitação, sais iônicos dos lantanídeos e actinídeos, tais que La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, e combinações dos mesmos.

25 Alguns exemplos de metais de transição, que podem ser usados para produzir carburetos de metal de transição, nitretos de metal de transição, boretos de metal de transição, e fosfetos úteis como constituintes Tipo 2 incluem, sem limitação, os sais iônicos de Cr, Mo, W, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, e combinações dos mesmos.

Descrição de Tratamento com IEX-2

De um modo geral, a concentração das soluções salinas usadas para o tratamento IEX-2 irão depender do tipo de substrato tratado com BIX

ou tratado com IEX-1, sendo submetido a um tratamento IEX -2 e da afinidade relativa do íon IEX-2 para a interação e/ou integração com o substrato tratado com IEX-1. Para a maioria dos substratos vítreos, tais que, sem limitação, AR, A ou vidro de soda-cal, cerca de 0,001%, em peso, até a saturação da solução de sal de IEX-2 é preferido, enquanto cerca de 0,001%, em peso, a 5%, em peso de solução de sal de IEX-2 são mais preferidos. No entanto, dependendo da concentração superficial funcional do constituinte(s) catalítico(s) considerado(s) necessário(s) para o uso intencionado da composição de catalisador, as soluções do sal de IEX-2 podem ser inferiores a 0,001%, em peso.

Quando múltiplos tipos de íon são trocados com o substrato, seja de um modo concorrente ou sequencial, a concentração das soluções salinas deverá ser ajustada de acordo com a carga relativa desejada para cada tipo de precursor do constituinte no substrato e com a afinidade relativa para um tipo de precursor de constituinte contra o outro. Por exemplo, sem limitação, em um tratamento de IEX-2 duplo (isto é, dois tipos de precursor de constituinte catalítico diferentes integrados com o substrato tratado com IEX-1 ou tratado com BIX) ou tratamento com IEX-2 triplo (isto é, três tipos de precursor de constituinte catalítico diferentes integrados com o substrato tratado com IEX-1 ou tratado com BIX), a concentração das soluções salinas usadas para depositar cada tipo de íon irão depender da concentração relativa objetivada para cada tipo de precursor de constituinte integrado com a superfície do substrato e da afinidade superficial para cada íon.

De um modo típico, as condições de tratamento térmico, tais que a temperatura de aquecimento, o período de tempo de aquecimento, e as condições de mistura para o tratamento IEX -2 serão selecionadas tendo em vista o tipo e a concentração da solução de sal de IEX-2 usado e as propriedades do substrato.

De um modo preferido, a temperatura de aquecimento para o

tratamento com IEX-2 usando um ácido pode estar em uma faixa de cerca de 20°C a cerca de 200°C e de um modo mais preferido de cerca de 30°C a cerca de 90°C.

5 Dependendo da concentração da solução salina de IEX-2 e da temperatura de aquecimento selecionada, o período de tempo de aquecimento para o tratamento com IEX-2 pode ser variado. De um modo preferido, o período de tempo de aquecimento para o tratamento com IEX-2 está em uma faixa de cerca de 5 minutos a cerca de 48 horas, de um modo mais preferido em faixas de cerca de 30 minutos a cerca de 5 horas.

10 De um modo geral, as condições de mistura são selecionadas tendo em vista o tipo e a concentração da solução de sal de IEX-2 usada e as propriedades do substrato (por exemplo, a afinidade do íon (s) a ser (em) removido(s) a partir da rede do vidro, concentração do vidro após certos íons da rede serem removidos, etc.) e a duração do tratamento térmico. Por
15 exemplo, sem limitação, as condições de mistura podem ser contínuas ou intermitentes, e podem ser mecânicas, fluidizadas, de tombamento, de rolamento ou manuais.

Em suma, a combinação da concentração da solução de sal de IEX-2, condições de tratamento térmica e condições de mistura são baseadas,
20 de um modo substancial, na integração de uma quantidade suficiente e distribuição de íons de IEX-2 sobre e/ou no substrato, independentemente da natureza de sua associação físico-química com a superfície do substrato, necessária para a produção do tipo e do grau de carga superficial, necessário para produzir o estado superficialmente ativo para o uso intencionado da
25 composição de catalisador.

Ajuste da Carga Superficial do Substrato através do Ajuste de pH

Como previamente discutido, a extensão do ajuste de pH requerida irá depender, de um modo geral, do IEP do substrato, de seu IEP conta a curva de perfil de carga superficial e o tipo de carga desejado, tendo

em vista o(s) precursor (es) do constituinte Tipo 2 a ser (em integrado(s) com a superfície em um segundo tratamento com IEX (“IEX-2”). Por exemplo, sem limitação, para um substrato com um IEP de 8, o pH da mistura de substrato/IEX-2 é, de um modo preferido, ajustada para dentro de uma faixa
5 de a partir de cerca de 8 a cerca de 12 e, de um modo mais preferido, de cerca de 9 a cerca de 11.

Os tipos de soluções usados para a produção de um tal ajuste de pH irão depender da compatibilidade com outros reagentes, da estabilidade do substrato em uma faixa de pH de interesse e da densidade de carga
10 desejada, dentre outros fatores. De um modo geral, qualquer base diluída pode ser usada de um modo a ajustar a carga superficial do substrato à direita de seu IEP (isto é, de um modo a produzir uma superfície negativa líquida) e qualquer ácido diluído pode ser usado de um modo a ajustar a carga da superfície do substrato à esquerda de seu IEP (isto é, de um modo a produzir
15 uma carga superficial positiva líquida). Tanto ácidos, como bases orgânicos ou inorgânicos podem ser usados em uma concentração diluídas, em que as bases orgânicas são, de um modo geral, preferidas. Geralmente, a concentração da solução de ácido ou base diluída irá depender do tipo de ácido ou de base suado, de sua constante de dissociação, e do pH adequado
20 para a obtenção do tipo desejado e da densidade da carga superficial.

Após o tratamento com IEX-2 ser completado, o substrato tratado com IEX-2 é preferivelmente isolado através de qualquer meio adequado incluindo, sem limitação, meios de filtração, meios de centrifugação, decantação e combinações dos mesmos. Depois disso, o
25 substrato tratado com IEX-2 é lavado com um ou mais líquido (s) de enxaguadura adequados, tais que água destilada ou deionizada, base ou ácido e/ou solvente orgânico solúvel em água (por exemplo, metanol, etanol ou acetona) e secados a cerca de 110°C durante de cerca de 20 a 24 horas.

IV. Descrição do Tratamento de Pós-Deposição

Opcionalmente, após o substrato tratado com IEX-2 ser isolado, ele pode ser secado, apenas calcinado sob condições de oxidação e subsequentemente reduzido ou adicionalmente oxidado, reduzido sem calcinação ou oxidado sem calcinação. A reação dos íons de metal de transição depositados, oxianions e/ou tioanions no gás ou na fase líquida com reagentes de redução, sulfetação, carburetação, nitretação, fosfidação, ou boretação (reagentes “IDING”) pode ser executada como desejado para a produção dos respectivos sulfeto/oxissulfeto de metal, carbureto de metal/oxicarbureto, nitreto de metal/oxinitreto, boreto de metal ou constituinte de fosfeto metálico cataliticamente efetivos.

De um modo geral, sem limitação, o propósito do tratamento de calcinação pós-deposição é o de substancialmente decompor o constituinte metálico ou ligantes e integrar, de um modo mais íntimo, o metal, o óxido metálico, o carbonídeo metálico, e os similares com a superfície do substrato e remover qualquer água residual que possa não ter sido removida a partir do tratamento de secagem prévio.

As condições para um tal tratamento de calcinação para um substrato tratado com IEX-2 não são particularmente cruciais para a ativação superficial bem sucedida do substrato, no entanto, elas devem ser suficientemente severas de um modo a produzir pelo menos uma região cataliticamente ativa com o(s) precursor(es) do constituinte depositado em uma quantidade cataliticamente efetiva. Mas na extensão de calcinação que é usada, o substrato é primeiramente calcinado em uma atmosfera de oxidação (por exemplo, sob ar ou O_2). Além disso, é importante selecionar uma temperatura de calcinação, que seja suficientemente elevada, de um modo a assegurar que o precursor do constituinte Tipo 2 de interesse seja oxidado e que qualquer água residual seja removida (se houver alguma presente), mas suficientemente baixa, para evitar, de um modo razoável, o ponto de

amolecimento do substrato e a composição indesejável do(s) precursor(es) do constituinte depositado.

Por exemplo, sem limitação, o sulfato depositado requer condições de calcinação para decompor os cátions associados e ancorar o sulfato à superfície, mas as condições não devem decompor, de um modo significativo, o sulfato a óxidos de enxofre voláteis. De um modo similar, os oxianions metálicos requerem condições de calcinação que decompõem os cátions associados e ancoram o ânion à superfície como um óxido, mas as condições não devem ser suficientemente severas de um modo a volatilizar o óxido metálico a partir da superfície ou a causar com que o óxido metálico seja dissolvido no substrato. Finalmente, os metais nobres e complexos não devem ser calcinados sob condições que decompõem os ligantes e os ânions presentes, nas que não seja suficientemente severas para aglomerar o metal nobre sobre a superfície. Por esta razão, de um modo preferido, os metais nobres são diretamente reduzidos, sem calcinação, tal como descrito de um modo mais completo abaixo.

De um modo geral, a temperatura de calcinação deve estar pelo menos cerca de 100°C abaixo do ponto de amolecimento do substrato selecionado. A temperatura de calcinação deve ser de cerca de 100°C a 700°C, de um modo preferível de cerca de 200°C a 600°C, e de um modo mais preferível de cerca de 300°C a 500°C.

De um modo típico, o substrato tratado com IEX-2 é calcinado durante cerca de 1 a cerca de 24 horas e de um modo preferido durante cerca de 2 a cerca de 12 horas. Contudo, este período de tempo de calcinação pode variar a além destes períodos de tempo, dependendo do constituinte Tipo e integrado com o substrato.

De um modo geral, sem limitação, o propósito do tratamento de redução da pós deposição é o de, pelo menos substancialmente, se não inteiramente, reduzir os precursores d constituinte catalítico, tais que metais,

óxidos metálicos ou sulfetos metálicos a um estado de oxidação mais baixo, integrado cm a superfície do substrato. Exemplos de agentes de redução adequados incluem, sem limitação, CO e H₂. H₂ é um agente de redução preferido, preferivelmente em uma taxa de fluxo em uma faixa de cerca de 5 0,01 l/hora a cerca de 100 l/hora por grama de substrato, e de um modo mais preferido em uma taxa de fluxo de cerca de 0,1 l/hora a 1 l/hora por grama de substrato.

De um modo típico, a temperatura de redução deve ser de cerca de 0°C a 600°C, contanto que a temperatura selecionada esteja pelo 10 menos 100°C abaixo do ponto de amolecimento do substrato.

De um modo geral, o substrato tratado com IEX-2 é submetido a um tratamento de redução durante cerca de 0,1 a cerca de 48 horas e de um modo preferido durante cerca de 1 a cerca de 8 horas.

De um modo alternativo, o substrato tratado com IEX-2 pode 15 ser reduzido por meio de um tratamento de fase de solução com um agente de redução solúvel, tal que, sem limitação, hidrazina, hidreto de sódio, hidreto de alumínio e lítio e combinações dos mesmos, em um solvente adequado, tal que água ou um éter.

De um modo geral, sem limitação, o propósito da reação - 20 IDING pós deposição reduz simultaneamente os íons metálicos, os oxianions metálicos, e/ou os tioanions metálicos, ao mesmo tempo em que reage adicionalmente o metal reduzido com um reagente contendo um elemento - IDING com um peso atômico mais baixo. Em certos casos, a IDING direta ocorre sem a redução simultânea do estado de oxidação do metal, por 25 exemplo em certos tratamentos de sulfetação (sulf-IDING).

Os reagentes -IDING de fase gasosa típica incluem, sem limitação, sulfeto de hidrogênio, metil mercaptano e sulfeto de dimetila (reagentes de carb-IDING), amônia (reagente de nitr-IDING), metano, etano, e outros hidrocarbonetos leves (reagentes de carb-IDING). Estes reagentes -

IDING de fase gasosa podem ser reagidos diretamente em uma mistura de gás com um gás inerte ou hidrogênio em pressão ambiente ou elevada com um substrato tratado com IEX-2, de um modo a produzir o sulfeto, carbureto ou nitreto correspondente. Espécies parcialmente -IDED, incluindo oxissulfetos, oxycarburetos e oxinitretos, que podem ser cataliticamente efetivas, podem ser também produzidas através de reação incompleta ou com substratos em uma condição substancialmente como recebida/obtida, substratos tratados com IEX-2 integrados, substratos tratados com IEX-2 calcinados, ou substratos tratados com IEX-2 reduzidos.

10 Fosfetos metálicos podem ser produzidos através do tratamento de redução de substratos de troca de íon dupla (tratamento com IEX-2 duplo), em que um dos tratamentos com IEX-2 é um ou mais íons de metal de transição e o outro tratamento com IEX-2 é íon de fosfato. De um modo preferido, os dois tratamentos com IEX-2 podem ser executados de um modo sequencial. Além disso, os fosfetos metálicos podem ser produzidos através do uso de um reagente de fosf-ETAÇÃO de fase gasosa por exemplo, sem limitação fosfina (PH_3) de um modo a produzir o fosfeto metálico desejado. Por exemplo, um substrato com troca de íon única (substrato tratado com IEX-2 único) com o metal de transição desejado no estado de oxidação adequado pode ser ainda tratado com PH_3 , de um modo a produzir o fosfeto metálico desejado, correspondentemente.

25 Os tratamentos de fase de solução podem ser usados para produzir sulfeto metálico, boreto metálico e constituintes catalíticos de fosfeto metálicos. Tratamentos de solução típicos, que produzem sulfetos metálicos, incluem, sem limitação, o tratamento de um substrato metal-íon integrado tratado com IEX-2 com concentrações efetivas de soluções orgânicas de hexametildisiltiano a partir da temperatura ambiente até a temperatura de refluxo, durante um período de tempo suficiente para fornecer uma quantidade cataliticamente efetiva de constituinte metálicos sobre e/ou na

superfície do substrato.

Os tratamentos de fase de solução típicos, que produzem boretos, incluem, sem limitação, o tratamento com boroidreto de sódio aquoso ou o tratamento com boroidreto de potássio do substrato de metal-íon integrado tratado com IEX-2, em temperaturas a partir da temperatura ambiente até a temperatura de refluxo, durante um período de tempo efetivo. Estes tratamentos de fase de solução típicos, que produzem os fosfetos, incluem o tratamento com hipofosfito de sódio aquoso do substrato metal-íon integrado tratado com IEX-2, em temperaturas a partir da temperatura ambiente até o refluxo, durante um período de tempo suficiente para fornecer uma quantidade cataliticamente efetiva de constituinte catalítico sobre e/ou na superfície do substrato.

V. Descrição da Região Cataliticamente Ativa

A região cataliticamente ativa proveniente de qualquer um dos tratamentos do substrato acima descritos, deverá ter (i) uma espessura média inferior a ou igual a cerca de 30 nm, de um modo preferido \leq a cerca de 20 nm e de um modo mais preferido \leq a cerca de 10 nm e (ii) uma quantidade cataliticamente efetiva de pelo menos um tipo de constituinte catalítico. A espessura média da região catalítica é determinada, de um modo preferido, usando espectroscopia XPS usando uma técnica de cauterização camada-por-camada, conhecida como perfilamento em profundidade de borrifação (discutida de um modo mais completo sob Métodos Analíticos nos Exemplos fornecidos abaixo). No entanto, outras técnicas analíticas, conhecidas daqueles versados na técnica, podem ser usadas de um modo a determinar o local geral de um constituinte catalítico contra a superfície do substrato relacionado do constituinte. Deste modo, a espessura média de uma região catalítica do substrato pode ser determinada, por exemplo, sem limitação, usando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) ou TEM de varredura (STEM, também descrito de um modo mais completo abaixo). Os

procedimentos de XPS ou de TEM são bem entendidos por aqueles versados na técnica.

Deve ser entendido que, no limite, a espessura de uma região cataliticamente ativa, seja decorrente de um tratamento com IEX-1 ou de um tratamento com IEX-2 (com ou sem um tratamento BIX), em média, não (a) penetrará substancialmente além da região da superfície do substrato, ou (b) excederá a cerca de 30 nm de espessura, de um modo preferido a cerca de 20 nm de espessura, e de um modo mais preferido a cerca de 10 nm de espessura, acima da superfície externa do substrato, para qualquer composição de catalisador da invenção. No que se refere ao posicionamento de uma ou mais regiões cataliticamente ativas sobre e/ou em um substrato tratado, deve ser também entendido que a(s) região(ões) cataliticamente ativa(s) pode(m) estar:

a) sobre a superfície externa do substrato e, na extensão em que quaisquer poros estão presentes, sobre a superfície da parede de poro do substrato;

(b) na região superficial do substrato, ou seja, cerca de 30 nm acima, de um modo preferido, cerca de 20 nm acima, e de um modo mais preferido, cerca de 10 nm acima, da superfície externa do substrato e, na extensão em que quaisquer poros estão presentes, cerca de 30 nm acima, de um modo preferido, cerca de 20 nm acima, e de um modo mais preferido cerca de 10 nm acima, da superfície da parede de poro do substrato, mas acima da região subsuperficial do substrato, correspondentemente;

(c) sobre ou acima da superfície externa do substrato e, na extensão em que quaisquer poros estão presentes, sobre ou acima da superfície da parede de poro do substrato, em parte, e localizada na região superficial do substrato, em parte, ou

(d) combinações de (a), (b) e (c).

De um modo geral, as quantidades de constituintes catalíticos, seja de constituintes do Tipo 1 ou de constituintes do Tipo 2, pode estar em

uma faixa de a partir de cerca de 0,0002%, em peso, a cerca de 5%, em peso, de um modo preferido de cerca de 0,0002%, em peso, a cerca de 2%, em peso, e de um modo mais preferido de cerca de 0,0005%, em peso, a cerca de 1%, em peso. Além disso, a(s) região(ões) cataliticamente ativas das composições de catalisador da invenção podem ser adjacentes ou não adjacentes.

Sem estarmos limitados pela teoria, acredita-se que as composições de catalisador com a cobertura descontínua de regiões cataliticamente ativas são pelo menos igualmente e, em alguns casos, mais efetivas, do que a composição de catalisador com áreas substancialmente adjacentes ou mais extensas de cobertura adjacente de regiões cataliticamente ativas. A extensão de cobertura da superfície externa da região cataliticamente ativa sobre o substrato pode estar em uma faixa a partir de tão baixa quanto de cerca de 0,0001% de cobertura a tão alta quanto cerca de 100% de cobertura. De um modo preferido, a extensão de cobertura da superfície externa da região cataliticamente ativa está em uma faixa de cerca de 0,0001% a cerca de 10% e de um modo mais preferido de cerca de 0,0001% a cerca de 1%. Mas novamente, sem estarmos limitados pela teoria, acredita-se, de um modo geral, que as composições de catalisador, em particular aquelas com% em peso de cargas mais baixos de constituintes catalíticos, serão provavelmente mais efetivas do que as regiões cataliticamente ativas sobre e/ou no substrato tratado que se tornou altamente dispersado (isto é, com um grau mais alto de distribuição e de separação entre as regiões cataliticamente ativas).

A região cataliticamente ativa e os outros atributos da composição de catalisador acima descritos são baseados na melhor informação disponível do inventor acerca do estado da composição de catalisador, antes que ele entre em uma condição de reação de estado pronto. A extensão em que um ou mais dos atributos acima descritos podem ser alterados é incerta e, em grande medida, imprevisível. Contudo, sem estarmos

limitados pela teoria, acredita-se que a natureza ativa da superfície funcional das composições de catalisador aqui descritas irá permitir com que, dentre outros atributos da composição, a carga e/ou a orientação geométrica dos constituintes catalíticos integrados com o substrato possa variar, de um modo significativo, pois uma composição de catalisador facilita a sua reação de processo intencionada. Deste modo, deverá ser entendido que o escopo da invenção aqui descrito estende-se do mesmo modo a todas as composições de catalisador provenientes das composições reivindicadas, colocadas sob uma condição de reação de estado pronto.

10 **VI. Aplicações da Composição de Catalisador em Processos de Hidrogenação Seletivos**

De um modo geral, é esperado que as composições de catalisador do tipo acima descrito serão mais benéficas para processos, em que a atividade ou a seletividade do catalisador é limitada pela concentração difusional intrapartícula do produto ou reagentes (isto é, processos limitados por difusão). No entanto, as composições de catalisador podem ser também usadas em processos que não são necessariamente limitados por difusão. Por exemplo, sem limitação, alguns processos podem simplesmente requerer do único tipo de interação catalítica oferecido pelo tipo de composições de catalisador acima descritas, de um modo a auxiliar a reduzir a energia de ativação da reação do processo particular. Por sua vez, uma energia de ativação mais baixa pode tornar o processo mais favorável a partir de um ponto de vista termodinâmico (por exemplo, menos energia é requerida para acionar o processo), e portanto, um custo mais efetivo para a que seja executado em uma escala comercial.

Processos de hidrogenação seletiva (isto é, tratamento de SHP) constituem uma classe de processos, nos quais as composições de catalisador acima descritas podem ser usadas, de um modo benéfico, para tratar hidrocarbonetos, hetero-hidrocarbonetos e misturas dos mesmos. Os

hidrocarbonetos, tal como aqui usado, compreendem um grupo de compostos químicos, compostos apenas de átomos de carbono C e de hidrogênio (H), enquanto hetero-hidrocarbonetos, como aqui usados, compreende um grupo de compostos químicos, compostos primariamente de C e H, mas que também
5 contêm pelo menos um outro átomo diferente de C e H, tal que, por exemplo, sem limitação, oxigênio (O), nitrogênio (N) e/ou enxofre (S).

Em um tratamento de SHP, as correntes de processo com hidrocarbonetos e/ou hetero-hidrocarbonetos, adequadas para a hidrogenação seletiva, que utilizam as composições de catalisador do tipo acima descrito,
10 incluem, de um modo geral, hidrocarbonetos com de 1 a 30 átomos de carbono, mas em certos casos, possuem mais do que 30 átomos de carbono e talvez um ou mais heteroátomos (por exemplo, O, N, S, etc.), em que o hidrocarboneto possui pelo menos um sítio hidrogenável, que é suscetível à hidrogenação seletiva (isto é, sítio hidrogenável objetivado) sob condições de
15 hidrogenação seletiva adequadas (descritas de um modo mais completo abaixo) para o produto, rendimento e/ou eficiência de processo desejados.

Uma corrente de processo inclui, sem limitação, uma corrente de alimentação, uma corrente de transferência intermediária, uma corrente de reciclo e/ou uma corrente de descarga. Tal como aqui usado, um sítio
20 hidrogenável objetivado compreende um sítio tendo pelo menos um átomo, que é ou um átomo de carbono (C), ou um heteroátomo, mas de um modo geral é um sítio contendo carbono, enquanto que o heteroátomo pode ser, por exemplo, sem limitação, oxigênio (O), nitrogênio (N) ou enxofre (S). Em qualquer dos casos, no entanto, um sítio hidrogenável objetivado possui pelo
25 menos um grau de insaturação e é suscetível de ser pelo menos parcialmente saturado, na presença de uma composição de catalisador, sob condições de reação apropriadas.

Além disso, o grau e o tipo de sítios insaturados no hidrocarboneto pode variar. Deste modo, por exemplo, polienos, poliinas e

ciclenos podem ter sítios de ligação dupla e/ou ligação tripla, que são sucessivas (mas apenas ligações dupla-dupla sucessivas), conjugados ou separados por um ou mais carbonos saturados e/ou substituídos, em que um dos sítios hidrogenáveis é, de um modo preferido, saturado (pelo menos em parte) em relação a outros sítios hidrogenáveis, que podem estar presente no(s) hidrocarboneto(s) de interesse.

As correntes de processo adequadas para um tratamento de SHP podem também possuir misturas de alquenos ou polienos e aromáticos ou ciclenos para a hidrogenação seletiva do alqueno ou polieno ou misturas de alquenos ou polienos e alquinos ou poliinos para a hidrogenação seletiva do alquino ou poliino. Deste modo, no caso de uma mistura de hidrocarbonetos e/ou heterohidrocarbonetos, em que pelo menos dois tipos de hidrocarbonetos ou hetero-hidrocarbonetos possuem pelo menos um sítio hidrogenável, o sítio hidrogenável predeterminado para a hidrogenação seletiva é considerado o sítio hidrogenado objetivado (por exemplo, um aromático + uma olefina, em que a olefina contendo o sítio hidrogenável objetivado é, de um modo preferencial, hidrogenado contra o aromático).

Deste modo, hidrocarbonetos e hetero-hidrocarbonetos adequados para o tratamento de SHP usando composições de catalisador do tipo acima descrito incluem, sem limitação, alquenos, dienos, polienos, alquinos, poliinos, ciclenos, aromáticos, óleos vegetais insaturados e oxigenados hidrogenáveis. Os oxigenados hidrogenáveis incluem, por exemplo, sem limitação, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, quinonas e outros hetero-hidrocarbonetos tendo um ou mais heteroátomos, outros que O, tais que N ou S, por exemplo.

Um grupo preferido de hidrocarbonetos, adequados para o tratamento de SHP usando as composições de catalisador do tipo acima descrito é o grupo de olefinas normais, polienos normais e alquinos normais com de 2 a 20 átomos de carbono e aromáticos com de 6 a 12 átomos de

carbono, sejam substituídos ou não-substituídos. Hidrocarbonetos mais preferidos são olefinas normais, polienos normais, aromáticos substituídos com olefina, alquinos normais, aldeídos olefínicos e cetonas olefínicas tendo de 2 a 15 átomos de carbono.

5 De um modo geral, um tratamento de SHP pode ser executado através do uso de vários tipos de reatores tendo uma ou mais zonas de hidrogenação, de um modo tal que a corrente de alimentação de hidrocarboneto do reagente seja contatada, de um modo suficiente, com a composição de catalisador, em uma zona de hidrogenação seletiva, mantida
10 sob condições de hidrogenação seletivas (descritas de um modo mais completo abaixo). Este contato pode ser efetuado em um sistema de leito de catalisador fixo, um sistema de leito de catalisador móvel, um sistema de leito de catalisador fluidizado, ou em uma operação do tipo batelada, usando uma variedade de compósitos de catalisador, tais que aqueles acima descritos.

15 De um modo geral, um sistema de leito fixo é preferido. Em um sistema de leito fixo, a corrente de alimentação de hidrocarboneto é previamente aquecida à temperatura de reação desejada, e é então deixada fluir ao interior da zona de hidrogenação contendo um leito fixo do compósito de catalisador. A zona de hidrogenação seletiva pode, em si mesma,
20 compreender uma ou mais zonas de reação separadas, com meios de aquecimento entre as mesmas, de um modo a assegurar que a temperatura de reação desejada seja mantida sobre o lado de entrada de cada zona de reação. O hidrocarboneto pode ser colocado em contato com o leito de catalisador em um modo de fluxo ascendente, descendente ou radial. O fluxo radial de
25 hidrocarboneto através do leito de catalisador é preferido. O hidrocarboneto pode estar na fase líquida, em uma fase de vapor-líquido mista ou na fase de vapor, quando ele é colocado em contato com o catalisador. De um modo preferido, ele está na fase de vapor.

As condições de hidrogenação seletiva, sob as quais as

composições de catalisador descritas podem ser usadas em muitos tratamentos de SHP, de novo, dependendo do produto, rendimento e eficiência de processo desejados, incluem (a) temperaturas de um modo geral na faixa de cerca de 0°C a cerca de 400°C, e, de um modo preferido de 30°C a cerca de 280°C (b) pressões de um modo geral em uma faixa de cerca de 101 kPa a cerca de 13.789 kPa, (c) razões molares de H₂ para o hidrocarboneto hidrogenável objetivado, na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 20:1, de um modo preferido de cerca de 0, 5: 1 a cerca de 1, 5: 1, e de um modo mais preferido de cerca de 0,8: 1 a cerca de 1, 2: 1 e (d) velocidades espaciais horárias líquidas (LHSV) no reator de um modo geral em uma faixa de cerca de 0,1 h⁻¹ a cerca de 20 h⁻¹.

EXEMPLOS

A presente invenção é descrita em maiores detalhes em conexão com os exemplos que se seguem, que ilustram ou simulam os vários aspectos envolvidos na prática da invenção. Deve ser entendido que é desejado que todas as alterações que recaiam dentro do espírito da invenção devem ser protegidas e deste modo que a invenção não deve ser construída como limitada por estes exemplos.

Composição de Catalisador com Substrato de Vidro Resistente a Álcali (AR)

EXEMPLO 1

Paládio sobre vidro AR

É obtida uma amostra de vidro AR Cem-Fil Anti-CrakTM HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

Primeiramente, a amostra de vidro AR como recebida é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um

tratamento de lixiviamento em ácido. 25 g do vidro AR calcinado e 3 l de 5,5% em peso de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 60°C durante 1 hora e agitado brevemente, manualmente, a cada 15 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, o vidro AR tratado com lixiviamento com água é submetido a um tratamento de troca de íon (IEX). Neste exemplo, di-hidróxido de tetraamina paládio, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, é usado para preparar 80 ml de solução de 0,1%, em peso de paládio para a troca de íon (“solução IEX”). 4 g de vidro AR são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido, resultando em um pH de cerca de 11,4. A mistura é então transferida a um recipiente plástico de gargalo largo de 150 ml. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C durante 2 horas e agitado brevemente manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de IEX ser completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com 3,8 l de água deionizada. Depois disso, o vidro-IEX é secado a 110°C durante 22 horas.

Em quarto lugar, o vidro-IEX é submetido a um tratamento de redução, no qual o vidro -IEX é inicialmente calcinado a 300°C durante 2 horas em uma taxa de fluxo de ar de 2 l/hora e, depois disso, reduzido a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2) sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

A amostra é analisada por Espectroscopia de Emissão de Plasma -Atômica indutivamente Acoplada (ICP-AES), resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,016%, em peso.

A amostra é analisada através de um método de Perfilamento

em Profundidade de Borrifo XPS (conforme descrito abaixo), demonstrando, conforme ilustrado na Figura 1, que a espessura da região, na qual uma porção substancial do paládio é detectada por este método, é de cerca de 10 nm.

5 **EXEMPLO 2**

Paládio sobre vidro AR

Amostra de vidro Ar Cem-FIL Anti-Crak™ HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns, produzida por Saint-Gobain Vetrotex, é obtida e preparada de acordo com o procedimento do Exemplo 1.

A amostra é analisada através de ICP-AES, resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,032%, em peso.

A amostra é analisada através de um método de Perfilamento de Profundidade de Borrifo XPS (como descrito abaixo), demonstrando, como ilustrado na Figura 1, que a espessura da região, na qual uma porção substancial do paládio é detectada por este método, é de cerca de 10 nm.

EXEMPLO 3

Paládio sobre vidro AR

É obtida uma amostra de vidro AR Cem-Fil Anti-Crak™ HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um tratamento de lixiviamento em ácido. 25 g do vidro AR calcinado e 3 l de 5,5% em peso de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 60°C durante 1 hora e agitado brevemente, manualmente,

a cada 15 minutos. Após o tratamento de lixiviação com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

5 Em terceiro lugar, o vidro AR tratado com lixiviação com ácido é submetido a um tratamento de troca de íon (IEX). Neste exemplo, dicloreto de tetraamina paládio, $[Pd(NH_3)_4](Cl)_2$, é usado para preparar 40 ml de solução de 0, 1%, em peso de paládio para a troca de íon (“solução IEX”). 4 g de vidro AR são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O
10 pH da mistura de vidro/IEX é medido, resultando em um pH de cerca de 7, 7. A mistura é então transferida a um recipiente plástico de gargalo largo de 100 ml e este é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C durante 2 horas e agitado brevemente manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de IEX ser completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de
15 Buchner com papel Whatman 541 e lavada com 3, 8 l de água deionizada. Depois disso, o vidro-IEX é secado a 110°C durante 22 horas.

 Em quarto lugar, o vidro-IEX é submetido a um tratamento de redução, no qual o vidro -IEX é inicialmente calcinado a 300°C durante 2 horas em uma taxa de fluxo de ar de 2 l/hora e, depois disso, reduzido a 300°C
20 durante 4 horas em hidrogênio (H_2) sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

 A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,0012%, em peso.

EXEMPLO 4

Paládio sobre vidro AR

25 É obtida uma amostra de vidro AR Cem-Fil Anti-CrakTM HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

 Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR

é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 50 g do vidro AR calcinado e 4 l de 5,5% em peso de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, o vidro AR tratado com lixiviamento com ácido é submetido a um tratamento de troca de íon posterior Na⁺ (“Na-BIX”). A amostra lixiviada com ácido do segundo estágio é misturada com uma solução de 4 l de cloreto de sódio (NaCl) 3 mol/l (“mistura de vidro/NaCl”). O pH da mistura de vidro/NaCl é medido. Como requerido, o pH da mistura é ajustado com uma adição, em gotas, contínua, de cerca de 40%, em peso, de hidróxido de tetrapropil amônio a um pH superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 11, 0). A mistura de vidro/NaCl é transferida a um recipiente de plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente é subsequentemente colocado em um forno com corrente de ar, a 50°C, durante 4 horas, e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento com Na-BIX ser completado, a mistura de vidro/NaCl é filtrada e a amostra de Na-BIX/vidro AR coletada sobre um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7, 6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de Na-BIX/vidro AR é secada a 110°C durante 22 horas.

Em quarto lugar, a amostra de Na-BIX/vidro AR é submetida a um segundo tratamento de troca iônica (“IEX-2”). Neste exemplo, cloreto de tetraamina paládio, [Pd (NH₃)₄] (Cl)₂ é usado para preparar 3 l de solução de paládio a 0,01% para a troca de íon (“solução de IEX-2”). 42 g de Na-

BIX/vidro AR são adicionados à solução de IEX-2 (mistura de vidro/IEX-2). O pH da mistura de vidro/IEX-2 é então medido, resultando em um pH de cerca de 8,5. A mistura é então transferida a um recipiente plástico de gargalo amplo de 4 l. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar, a 100°C, durante 22 horas, e é então brevemente agitado, manualmente, várias vezes, durante o período de aquecimento de 22 horas. Após o tratamento com IEX-2 ser completado, a mistura de vidro/IEX-2 é filtrada e a amostra de vidro IEX-2 é coletada sobre um funil de Buchner com papel Whatman 541, sendo lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) diluída. A solução de NH₄OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH₄OH a 29,8%, em peso, concentrada, com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro IEX-2 é secada a 110°C durante 22 horas.

Em quinto lugar, o vidro-IEX é submetido a um tratamento de redução, no qual a amostra é reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H₂) sob uma taxa de fluxo de H₂ de 2 l/hora.

A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,015%, em peso.

A amostra é analisada através de um método de Perfilamento de profundidade de Borrifo XPS (como descrito abaixo), demonstrando, como ilustrado na Figura 1, que a espessura da região, na qual uma porção substancial do paládio é detectada por este método é de cerca de 10 nm.

EXEMPLO 5

Paládio sobre vidro Ar

É obtida uma amostra de vidro AR Cem -Fil Anti-CrakTM HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR

é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um tratamento de lixiviação com ácido. 90,03 g do vidro AR calcinado e 4 l de 5,5% em peso de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviação com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, o vidro AR tratado por lixiviação com ácido é submetido a um tratamento de troca iônica (IEX). Neste exemplo, dióxido de tetraamina paládio, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ é usado para preparar 2000 ml de solução de paládio a 0,01% para a troca de íon (solução IEX). 80,06 g de vidro AR são adicionados à solução IEX (mistura de vidro/IEX). O pH da mistura de vidro/IEX é então medido, resultando em um pH de cerca de 10,6. A mistura é então transferida a um recipiente plástico de gargalo amplo de 4000 ml. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar, a 50°C, durante 72 horas, e é então brevemente agitado, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX ser completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541, sendo lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29,8%, em peso, concentrada, com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro/IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em quarto lugar, o vidro-IEX é submetido a um tratamento de redução, no qual o vidro IEX é reduzido a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2) sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em

uma concentração de paládio de cerca de 0,019%, em peso.

EXEMPLO 6

Paládio sobre vidro AR

5 É obtida uma amostra de vidro AR Cem -Fil Anti-Crak™ HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

10 Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um tratamento de lixiviamento com ácido. 250 g do vidro AR calcinado e 3 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 1 l. O recipiente plástico aberto é aquecido durante 2 horas em uma placa quente Corning a uma temperatura de 90-100°C
15 sobre o fundo do recipiente a pelo menos 75°C no topo do recipiente, medido com pares térmicos colocados em vários locais no recipiente; 5,5%, em peso, de ácido nítrico são adicionados, de um modo a manter o volume em 3 l à medida em que a solução é evaporada durante o tratamento. Após o lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em uma
20 peneira de aço inoxidável de malha 200 e lavada com cerca de 15 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 100°C durante várias horas.

Em terceiro lugar, o vidro AR tratado por lixiviamento com ácido é submetido a um tratamento de troca iônica (IEX). Neste exemplo,
25 diidróxido de tetraamina paládio, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ é usado para preparar 2000 ml de solução de paládio a 0,1%, em peso, para a troca de íon (solução IEX). 80 g de vidro AR são adicionados à solução IEX (mistura de vidro/IEX). O pH da mistura de vidro/IEX é então medido, resultando em um pH de cerca de 9,4. A mistura é então transferida a um recipiente plástico de

gargalo amplo de 4000 ml. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar, a 50°C, durante 72 horas, e é então brevemente agitado, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX ser completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541, sendo
5 lavada com cerca de vários litros de água deionizada. Depois disso, o vidro é secado a 110°C durante 22 horas.

Em quarto lugar, o vidro-IEX é submetido a um tratamento de redução a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H₂), sob uma taxa de fluxo de H₂ de 2 l/hora.

10 A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,019%, em peso.

A amostra é analisada através de um método de Perfilamento de Profundidade de Borrifo XPS (conforme descrito abaixo), demonstrando, como ilustrado na Figura 1, que a espessura da região, na qual uma porção
15 substancial do paládio é detectada através deste método, é de cerca de 10 nm.

EXEMPLO 7

Platina sobre vidro AR

É obtida uma amostra de vidro AR Cem -Fil Anti-CrakTM HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns
20 produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um
25 tratamento de lixiviamento com ácido. 160 g do vidro AR calcinado e 12 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um frasco de fundo redondo de 15 l e agitado mecanicamente com um agitador de pá de ácido inoxidável a 300-500 rpm, enquanto aquecido a 90°C durante 2 horas. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ser completado, a amostra é

filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,5 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas. A amostra lixiviada com ácido é subsequentemente moída a um pó fino, usando um único passe através de um moinho de martelos de pequena escala.

Em terceiro lugar, o vidro AR tratado por lixiviamento com ácido é submetido a um tratamento (IEX). Neste exemplo, dicloreto de tetraamina platina, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{Cl})_2$ é usado para preparar 1 l de solução de platina a 0,3%, em peso, para a troca de íon (solução IEX). Cerca de 158 g de vidro AR lixiviados com ácido, moído, são adicionados à solução IEX (mistura de vidro/IEX). O pH da mistura de vidro/IEX é então medido. Conforme requerido, o pH da mistura é ajustado com uma adição, em gotas, contínua, de cerca de 29,8%, em peso de hidróxido de amônio (NH_4OH) para um pH superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,6). A mistura é então transferida a um béquer de 4 l e aquecida a 50°C, durante 2 horas, com agitação mecânica contínua, com um agitador de pá de aço inoxidável a de 300-500 rpm. Após 1 hora de aquecimento, o pH é novamente medido, e conforme necessário, ajustado de novo com cerca de 29,8%, em peso de solução de NH_4OH a um pH superior a 10. Quando completado o período de aquecimento de 2 horas, o pH da mistura de vidro/IEX é novamente medido, resultando em um pH de cerca de 10,1. Após o tratamento de IEX Ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de IEX-vidro é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29,8%, em peso, com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de IEX-vidro é secada a 110°C durante 22 horas.

Em quarto lugar, a amostra de vidro-IEX é submetida a um

tratamento de redução, no qual a amostra submetida à troca de íon é reduzida a 300°C, durante 4 horas, em hidrogênio (H₂), sob uma taxa de fluxo de H₂ de 2 l/hora.

A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em
5 uma concentração de platina de cerca de 0,0033%, em peso.

EXEMPLO 8

Platina sobre vidro AR

É obtida uma amostra de vidro AR Cem -Fil Anti-CrakTM HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.
10

Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um
15 tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 30 g do vidro AR calcinado e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido
20 completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,5 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, o vidro AR tratado por lixiviamento com ácido é submetido a um tratamento IEX. Neste exemplo, dicloreto de
25 tetraamina platina, [Pt (NH₃)₄] (Cl)₂ é usado para preparar 3 l de solução de platina a 0,3%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). Cerca de 15, 01 g de vidro AR lixiviado com ácido são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é então medido. Conforme requerido, o pH da mistura é ajustado com uma adição, em gotas, contínua, de

cerca de 29,8%, em peso de hidróxido de amônio (NH_4OH) para um pH superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,6). A mistura é então transferida a um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar aquecido a 50°C, e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após 1 hora de aquecimento, o pH é novamente medido, e conforme necessário, ajustado de novo com cerca de 29,8%, em peso de solução de NH_4OH a um pH superior a 10. Quando completado o período de aquecimento de 2 horas, o pH da mistura de vidro/IEX é novamente medido, resultando em um pH de cerca de 10,1. Após o tratamento de IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de IEX-vidro é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29,8%, em peso, com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de IEX-vidro é secada a 110°C durante 22 horas.

Em quarto lugar, o vidro-IEX é submetida a um tratamento de redução, no qual o vidro-IEX é reduzido a 300°C, durante 4 horas, em hidrogênio (H_2), sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em uma concentração de platina de cerca de 0,0032%, em peso.

EXEMPLO 9

Platina sobre vidro AR

É obtida uma amostra de vidro AR Cem -Fil Anti-CrakTM HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um tratamento de lixiviação com ácido. Cerca de 30 g do vidro AR calcinado e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviação com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,5 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, o vidro AR tratado por lixiviação com ácido é submetido a um tratamento IEX. Neste exemplo, dicloreto de tetraamina platina, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{Cl})_2$ é usado para preparar 3 l de solução de platina a 0,01%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). Cerca de 9,8 g de vidro AR lixiviado com ácido são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é então medido. Conforme requerido, o pH da mistura é ajustado com uma adição, em gotas, contínua, de cerca de 40%, em peso, de hidróxido de tetrapropil amônio para um pH superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 11,38). A mistura de vidro/IEX é então transferida a um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 100°C durante 22 horas, e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após o tratamento de IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de IEX-vidro é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29,8%, em peso, concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de IEX-vidro é secada a 110°C durante 22 horas.

Em quarto lugar, o vidro-IEX é submetido a um tratamento de

redução, no qual o vidro-IEX é reduzido a 300°C, durante 4 horas, em hidrogênio (H₂), sob uma taxa de fluxo de H₂ de 2 l/hora.

A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em uma concentração de platina de cerca de 0,0038%, em peso.

5 **EXEMPLO 10**

Platina sobre vidro AR

É obtida uma amostra de vidro AR Cem -Fil Anti-CrakTM HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

10 Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 30 g do vidro AR calcinado e
15 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido
20 completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,5 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, o vidro AR tratado por lixiviamento com ácido é submetido a um tratamento IEX. Neste exemplo, dicloreto de tetraamina platina, [Pt (NH₃)₄] (Cl)₂ é usado para preparar 3 l de solução de
25 platina a 0,01%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). Cerca de 8,79 g de vidro AR lixiviado com ácido são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é então medido. Conforme requerido, o pH da mistura é ajustado com uma adição, em gotas, contínua, de cerca de 29,8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH₄OH) para um pH

superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,04). A mistura de vidro/IEX é então transferida a um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 100°C durante 22 horas, e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após o tratamento de IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de IEX-vidro é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH₄OH diluída. A solução de NH₄OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH₄OH a 29,8%, em peso, concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de IEX-vidro é secada a 110°C durante 22 horas.

Em quarto lugar, o vidro-IEX é submetido a um tratamento de redução, no qual o vidro-IEX é reduzido a 300°C, durante 4 horas, em hidrogênio (H₂), sob uma taxa de fluxo de H₂ de 2 l/hora.

A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em uma concentração de platina de cerca de 0,022%, em peso.

EXEMPLO 11

Cobalto sobre vidro AR

É obtida uma amostra de vidro AR Cem -Fil Anti-CrakTM HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 30 g do vidro AR calcinado e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente

a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviação com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,5 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

5 Em terceiro lugar, o vidro AR tratado por lixiviação com ácido é submetido a um tratamento IEX. Neste exemplo, hexaidrato de nitrato de cobalto (II), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ é usado para preparar 1 l de solução de cobalto a 0,1%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). A solução IEX é preparada pelo borbulhamento de N_2 através de l de água deionizada em um

10 frasco Erlenmeyer durante 30 minutos, de um modo a minimizar a quantidade de ar presente para evitar com que o cobalto altere os estados de oxidação mediante a adição. Então, hexaidrato de nitrato de cobalto é adicionado à água deionizada purgada com N_2 . O pH da solução de IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição contínua, em gotas, de

15 cerca de 29, 8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH) a um pH superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,2). A solução IEX é então transferida a um recipiente plástico de gargalo largo de 1 l. Cerca de 20 g de vidro AR tratado com lixiviação com ácido são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O recipiente plástico é

20 colocado em um forno com corrente de ar a 50°C durante 2 horas e então agitado brevemente durante 2 horas, a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX Ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com um papel Whatman 541. O licor mãe é então coletado e o pH é medido (neste exemplo o pH é de cerca de 9,70). O vidro filtrado é então

25 lavado com cerca de 6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29, 8% concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de IEX-vidro é secada a 110°C durante 16 horas.

A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em

uma concentração de cobalto de cerca de 0,64%, em peso.

EXEMPLO 12

Cobalto sobre vidro AR

É obtida uma amostra de vidro AR Cem -Fil Anti-CrakTM HD,
5 como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.

Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

10 Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 30 g do vidro AR calcinado e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente
15 a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,5 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, o vidro AR tratado por lixiviamento com
20 ácido é submetido a um tratamento IEX. Neste exemplo, hexaidrato de nitrato de cobalto (II), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é usado para preparar 1 l de solução de cobalto a 0,1%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). A solução IEX é preparada pelo borbulhamento de N_2 através de l de água deionizada em um frasco Erlenmeyer durante 30 minutos, de um modo a minimizar a quantidade
25 de ar presente para evitar com que o cobalto altere os estados de oxidação mediante a adição. Então, hexaidrato de nitrato de cobalto é adicionado à água deionizada purgada com N_2 . O pH da solução de IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição contínua, em gotas, de cerca de 29, 8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH) a um pH

superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,24). A solução IEX é então transferida a um recipiente plástico de gargalo largo de 1 l. Cerca de 20 g de vidro AR tratado com lixiviamento com ácido são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O recipiente plástico é
5 colocado em um forno com corrente de ar a 50°C durante 45 minutos e então agitado brevemente, manualmente, após 25 minutos. Após o tratamento com IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com um papel Whatman 541. O licor mãe é então coletado e o pH é medido (neste exemplo o pH é de cerca de 9,88). O vidro filtrado é então
10 lavado com cerca de 6 l de uma solução de NH₄OH diluída. A solução de NH₄OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH₄OH a 29, 8% concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de IEX-vidro é secada a 110°C durante 17 horas.

A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em
15 uma concentração de cobalto de cerca de 0,15%, em peso.

EXEMPLO 13

Tungstênio sobre vidro AR

É obtida uma amostra de vidro AR Cem -Fil Anti-CrakTM HD, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns produzida por Saint-Gobain Vetrotex.
20

Primeiramente, a amostra de vidro AR, como recebida, é submetida a um tratamento térmico de calcinação. No tratamento, o vidro AR é calcinado a 600°C durante 4 horas, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

Em segundo lugar, o vidro AR calcinado é submetido a um
25 tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 30 g do vidro AR calcinado e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido

completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,5 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

5 Em terceiro lugar, o vidro AR tratado por lixiviamento com ácido é submetido a um tratamento IEX. Neste exemplo, metatungstato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ é usado para preparar 3 l de solução de tungstênio a 0,05%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). Cerca de 15,01 g de vidro AR tratado com lixiviamento com ácido são adicionados à solução IEX (“vidro/mistura IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido.

10 Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição contínua, em gotas, de cerca de 29, 8% de hidróxido de amônio (NH_4H) ao pH 8. A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente plástico de gargalo amplo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos.

15 Após ser completado o período de aquecimento de 2 horas, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de vidro-IEX é coletada sobre um funil de Buchner com um papel de filtro Whatman 541 e lavada com cerca de 5 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro -IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

20 Em quarto lugar, o vidro-IEX é submetido a um tratamento de calcinação, no qual o vidro-IEX é calcinado a 500°C durante 4 horas, em um fluxo de ar em uma taxa de 2 l/hora.

A amostra é analisada através de (ICP-AES), resultando em uma concentração de tungstênio de cerca de 0,01%, em peso.

25 **Composição de Catalisador com Substrato de Vidro A**

EXEMPLO 14

Platina sobre vidro A-06F

Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 21 g do vidro A-06F e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente de plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em segundo lugar, o vidro A-06F tratado por lixiviamento com ácido é submetido a um tratamento IEX. Neste exemplo, cloreto de tetraamina platina, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{Cl}_2)$ é usado para preparar 1 l de solução de platina a 0,01%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). 20 g de vidro A-06F são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição contínua, em gotas, de 29,8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH) a um pH superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 11, 1). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente plástico de gargalo largo, de 2 l. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar a 100°C, durante 23 horas. O recipiente é agitado várias vezes durante o período de aquecimento de 23 horas. Após o tratamento com IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de IEX-vidro é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29,8%, em peso, concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de IEX-vidro é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de IEX-vidro é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra com troca de íon é reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H₂) sob uma taxa de fluxo de H₂ de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma
5 concentração de platina de cerca de 0,96%, em peso.

EXEMPLO 15

Paládio sobre vidro A-06F

Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

10 Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 50 g do vidro A-06F e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente de plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e
15 agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

20 Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratado por lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento de IEX. Neste exemplo, hidróxido de tetraamina paládio, [Pd(NH₃)₄](OH)₂ é usado para preparar 1 l de solução de platina a 0,01%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). 20 g de vidro A-06F são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”).
25 O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição contínua, em gotas, de 29,8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH₄OH) a um pH superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 11,1). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente é colocado em

um forno com corrente de ar a 50°C, durante 2 horas, e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e uma torta de filtro é obtida, que é novamente misturada com cerca de 3 l de
5 uma solução de NH₄OH diluída e novamente filtrada. Este estágio de re-mistura/filtração é repetido duas vezes. A solução de NH₄OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH₄OH a 29,8%, em peso, concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de IEX-vidro é secada a 110°C durante 22 horas.

10 Em terceiro lugar, a amostra de IEX-vidro é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra com troca de íon é reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H₂) sob uma taxa de fluxo de H₂ de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,062%, em peso.

15 **EXEMPLO 16**

Paládio sobre vidro A-06F

Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como
20 recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 51 g do vidro A-06F e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente de plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de
25 lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratado por

lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento de troca de íon posterior Na^+ (“Na-BIX”). A amostra de vidro lixiviada com ácido a partir do primeiro estágio é misturada com 4 l de solução de cloreto de sódio (NaCl) 3 mol/l (“mistura de vidro/ NaCl ”). O pH da mistura de vidro/ NaCl é medido.

5 Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição contínua, em gotas, de 40%, em peso, de hidróxido de tetrapropil amônio a um pH superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,9). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente é subsequentemente colocado em um forno com corrente

10 de ar a 50°C , durante 4 horas, e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após o tratamento com Na -BIX ter sido completado, a mistura de vidro/ NaCl é filtrada e a amostra de Na-BIX/A -06F é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7, 6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de Na-BIX/A-06F é secada a 110°C durante 22 horas.

15 Em terceiro lugar, a amostra de Na-BIX/vidro A-06F é submetida a um segundo tratamento de troca de íon (“IEX-2”). Neste exemplo, cloreto de tetraamina paládio, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, é usado para preparar 1 l de uma solução de paládio a 0,01%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX-2 “). 35 g de vidro A-06F são adicionados à solução IEX-2

20 (“mistura de vidro/IEX-2”). O pH da mistura de vidro/IEX-2 é medido, resultando em um pH de cerca de 8,5. A mistura de vidro/IEX-2 é transferida a um recipiente plástico de gargalo largo de 2 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C durante 4 horas e agitado brevemente a cada 30 minutos. Após o tratamento de troca iônica ter sido

25 completado, a mistura de vidro/IEX-2 é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e a amostra de vidro-IEX-2 coletada é lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29, 8%, em peso, concentrada com cerca de 3, 8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra

de íon $-x2$ é secada a 110°C durante 22 horas.

Em quarto lugar, a amostra de IEX-vidro é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra com troca de íon é reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2) sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

5 A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,09%, em peso.

A amostra é analisada através do método de Perfilamento de Profundidade de Borrifo XPS (tal como descrito abaixo), demonstrando, tal como ilustrado na Figura 2, que a espessura da região, na qual uma porção substancial do paládio é detectada por este método é de cerca de 15 nm.

EXEMPLO 17

Paládio sobre vidro A-06F

Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

15 Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, é submetida a um tratamento de IEX.

Neste exemplo, hidróxido de tetraamina paládio $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, é usado para preparar 2 l de solução de paládio a 0,001%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). Cerca de 5,4 g de vidro A-06F são adicionados à solução IEX (vidro/mistura IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 29,8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH) a um pH superior ao pH 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,1). A mistura de vidro/IEX é transferida e um recipiente de béquer de vidro de 4 litros e colocada sobre uma placa quente. O recipiente é mecanicamente agitado a 59°C durante 2 horas. Após o tratamento IEX Ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e é obtida um torta de filtro, que é novamente misturada com cerca de 3 l de uma solução de NH_4OH diluída e

novamente filtra. Este estágio de re-mistura/filtração é repetido é repetido duas vezes. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29,8% concentrada com cerca de 3,9 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro-IEX é secada a 100°C durante 5 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de IEX-vidro é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra de vidro-IEX é reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2) sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma 10 concentração de paládio de cerca de 0,035%, em peso.

A amostra é analisada através do método de Perfilamento de Profundidade de Borrifo XPS (tal como descrito abaixo), demonstrando, tal como ilustrado na Figura 2, que a espessura da região, na qual uma porção substancial do paládio é detectada por este método é de cerca de 15 nm.

15 **EXEMPLO 18**

Paládio sobre vidro A-06F

Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como 20 recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 50 g de vidro A-06F e 4 l de 5,5% em peso, de ácido nítrico são colocados, cada qual em um recipiente plástico de gargalo largo, de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de 25 lixiviamento com ácido ser completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratada por

lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento com IEX. Neste exemplo, hidróxido de tetra-aamina paládio, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$ é usado para preparar 3 l de solução de paládio a 0,001%, em peso para a troca de íon (“solução IEX”). Cerca de 10 g de vidro A-06F são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 29, 8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH) para um pH de mais do que 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10, 5). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX Ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e é obtida uma torta de filtro, que é novamente misturada com cerca de 3 l de uma solução de NH_4 diluída e novamente filtrada. Este estágio de re-mistura/filtração é repetido duas vezes. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH concentrada com cerca de 3, 8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro -IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de vidro-IEX é submetida a um tratamento de redução, no qual o vidro-IEX é inicialmente calcinado a 300°C durante 2 horas, em uma taxa de fluxo de ar de 2 l/hora e, depois disso, reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2) sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,059%, em peso.

A amostra é analisada através do método de Perfilamento de Profundidade de Borrifo XPS (tal como descrito abaixo), demonstrando, tal como ilustrado na Figura 2, que a espessura da região, na qual uma porção

substancial do paládio é detectada por este método, é de cerca de 15 nm.

EXEMPLO 19

Paládio sobre vidro A-06F

5 Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 8,43 g do vidro A-06F e 1,5 l de 5, 5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um béquer de vidro de 2 l e mecanicamente agitados com um agitador de pá de aço inoxidável a de 300-500 rpm, a 22°C, durante 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

15 Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratada por lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento com IEX. Neste exemplo, hidróxido de tetra-aamina paládio, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$ é usado para preparar 500 ml de solução de paládio a 0,01%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). Cerca de 4,2 g de vidro A-06F são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 29, 8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH) para um pH de mais do que 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,2). A mistura de vidro/IEX é transferida a um béquer de 1 l e agitada a 20 50°C durante 2 horas. Após o tratamento com IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro-IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de vidro -IEX é submetida a um

tratamento de redução, no qual o vidro-IEX é inicialmente calcinado a 300°C durante 2 horas, em uma taxa de fluxo de ar de 2 l/hora e, depois disso, reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H₂) sob uma taxa de fluxo de H₂ de 2 l/hora.

5 A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,57%, em peso.

EXEMPLO 20

Platina sobre vidro A-06F

10 Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 30 g do vidro A-06F e 4 l de 5, 5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente
15 plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C, durante 2 horas, agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C
20 durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratada por lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento com IEX. Neste exemplo, cloreto de tetra-amina platina, [Pt(NH₃)₄] (Cl)₂ é usado para preparar 3 l de solução de platina a 0,01%, em peso, para a troca de íon
25 (“solução IEX”). 15,1 g de vidro A-06F lixiviado com ácido são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 29, 8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH₄OH) a um pH de mais do que 10 (neste exemplo, resultando em um pH

de cerca de 10,7). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente de plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C durante 2 horas. O recipiente é agitado brevemente manualmente a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX ter sido
5 completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e uma amostra de vidro-IEX é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro-IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de vidro -IEX é submetida a um
10 tratamento de redução, no qual a amostra é reduzida para 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H₂), sob uma taxa de fluxo de H₂ de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de platina de cerca de 0,33%, em peso.

EXEMPLO 21

15 Platina sobre vidro A-06F

Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de
20 30 g do vidro A-06F e 4 l de 5, 5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C, durante 2 horas, agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil
25 de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratada por lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento com IEX. Neste

exemplo, cloreto de tetra-aamina platina, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] (\text{Cl})_2$ é usado para preparar 3 l de solução de platina a 0,01%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). 9,3 g de vidro A-06F lixiviado com ácido são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 40%, em peso, de hidróxido de tetrapropil amônio, a um pH de mais do que 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 11, 07). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente de plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar a 100°C durante 22 horas. O recipiente é agitado brevemente manualmente a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e uma amostra de vidro-IEX é filtrada e a amostra de vidro-IEX coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. Depois disso, a amostra de vidro-IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de vidro -IEX é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra é reduzida para 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2), sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de platina de cerca de 0,59%, em peso.

EXEMPLO 22

Platina sobre vidro A-06F

Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 30 g do vidro A-06F e 4 l de 5, 5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C, durante 2 horas,

agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratada por lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento com IEX. Neste exemplo, cloreto de tetra-aamina platina, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] (\text{Cl})_2$ é usado para preparar 3 l de solução de platina a 0,01%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). 21 g de vidro A-06F lixiviado com ácido são adicionados à solução IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 29,8% em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH), a um pH de mais do que 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,38). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente de plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar a 100°C durante 22 horas. O recipiente é agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e uma amostra de vidro-IEX é filtrada e a amostra de vidro-IEX coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4 a 29,8%, em peso, concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro-IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de vidro -IEX é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra é reduzida para 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2), sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma

concentração de platina de cerca de 0,71%, em peso.

EXEMPLO 23

Paládio & Cobre sobre vidro A-06F

5 Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. 15 g do vidro A-06F e 4 l de 5, 5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente
10 plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C, durante 2 horas, agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C
15 durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratada por lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento com IEX-duplo. Neste exemplo, 3 l de solução de metal total a 0,0005%, em peso, são usados para o IEX-duplo (“solução de IEX duplo”). A solução de IEX duplo é preparada
20 pela mistura de 1, 5 l de solução de paládio a 0,0005%, em peso, e 1, 5 l de solução de cobre a 0,0005%, em peso. Neste exemplo, hidróxido de tetraamina paládio é usado para preparar 1,5 l de solução de cobre a 0,0005%, em peso e nitrato de cobre é usado para preparar 1,5 l de solução de cobre a 0,0005%, em peso. Cerca de 14 g de vidro A-06F são adicionados à solução
25 de IEX-dupla (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua de cerca de 29,8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH₄OH) a um pH superior a 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,9). A mistura de vidro/EX é transferida a um recipiente plástico

de gargalo largo de 4 l. O recipiente é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX duplo ser completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e a amostra de vidro-IEX dupla coletada é lavada com 7,6 l de uma solução de NH₄OH diluída. A solução de NH₄OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH₄OH a 29,8%, em peso concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro-IEX duplo é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de vidro-IEX duplo é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra de vidro-IEX duplo é reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H₂) sob uma taxa de fluxo de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,019%, em peso.

EXEMPLO 24

Prata sobre vidro A-06F

Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 51 g do vidro A-06F e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C, durante 2 horas, agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratada por

lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento com IEX. Neste exemplo, o nitrato de prata é usado para preparar 4 l de solução de prata a 0,001%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). 10 g de vidro A-06F são adicionados à solução de IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 29,8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH₄OH) e um pH maior do que 11 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 11, 5). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente plástico com gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C, durante 2 horas, e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de vidro-IEX é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH₄OH diluída. A solução de NH₄OH diluída e preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH₄OH concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro -IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de vidro-IEX duplo é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra de vidro-IEX duplo é reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H₂) sob uma taxa de fluxo de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de prata de cerca de 0,053%, em peso.

EXEMPLO 25

Platina sobre vidro A-06F

Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 100 g do vidro A-06F e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual,

colocados em um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C, durante 2 horas, agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratada por lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento com IEX. Neste exemplo, o cloreto de tetraamina platina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] (\text{Cl})_2$ é usado para preparar 3 l de solução de platina a 0,016%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). 48,17 g de vidro A-06F são adicionados à solução de IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 29,8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH) e um pH maior do que 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10,6). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente plástico com gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C, durante 2 horas. O recipiente é então agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de vidro-IEX é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29,8%, em peso, concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro -IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de vidro-IEX duplo é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra de vidro-IEX duplo é reduzida a 500°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2) sob uma taxa de fluxo de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de platina de cerca de 0,147%, em peso.

EXEMPLO 26

Platina sobre vidro A-06F

5 Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-calcinado, como recebida, é submetida a um tratamento de lixiviamento com ácido. Cerca de 21 g do vidro A-06F e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C, durante 2 horas, agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro A-06F tratada por lixiviamento com ácido é submetida a um tratamento com IEX. Neste exemplo, o cloreto de tetraamina platina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] (\text{Cl})_2$ é usado para preparar 4 l de solução de platina a 0,02%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). Cerca de 21 g de vidro A-06F lixiviado com ácido são adicionados à solução de IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 29,8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH) e um pH maior do que 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10, 90). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente plástico com gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 100°C, durante 22 horas. O recipiente é então agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o

tratamento com IEX ter sido completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de vidro-IEX é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma
5 solução de NH_4OH a 29, 8%, em peso, concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro -IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em terceiro lugar, a amostra de vidro-IEX duplo é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra de vidro-IEX duplo é reduzida a
10 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2) sob uma taxa de fluxo de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de platina de cerca de 0,67%, em peso.

EXEMPLO 27

Paládio sobre vidro E-06F Não-lixiviado

15 Fibras de vidro A-06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas.

Primeiramente, a amostra de vidro A-06F não-lixiviado é submetida a um tratamento de lixiviamento com IEX. Neste exemplo, o hidróxido de tetraamina paládio $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$ é usado para preparar 2 l
20 de solução de paládio a 0,00008%, em peso, para a troca de íon (“solução IEX”). Cerca de 15,45 g de vidro A-06F são adicionados à solução de IEX (“mistura de vidro/IEX”). O pH da mistura de vidro/IEX é medido. Conforme necessário, o pH da mistura é ajustado com uma adição em gotas, contínua, de cerca de 29,8%, em peso, de hidróxido de amônio (NH_4OH) e um pH maior
25 do que 10 (neste exemplo, resultando em um pH de cerca de 10, 99). A mistura de vidro/IEX é transferida a um recipiente plástico com gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 50°C , durante 2 horas. O recipiente é então agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento com IEX ter sido

completado, a mistura de vidro/IEX é filtrada e a amostra de vidro-IEX é coletada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de uma solução de NH_4OH diluída. A solução de NH_4OH diluída é preparada pela mistura de 10 g de uma solução de NH_4OH a 29, 8%, em peso, concentrada com cerca de 3,8 l de água deionizada. Depois disso, a amostra de vidro -IEX é secada a 110°C durante 22 horas.

Em segundo lugar, a amostra de vidro-IEX é submetida a um tratamento de redução, no qual a amostra de vidro-IEX é reduzida a 300°C durante 4 horas em hidrogênio (H_2) sob uma taxa de fluxo de H_2 de 2 l/hora.

A amostra é analisada por ICP-AES, resultando em uma concentração de paládio de cerca de 0,014%, em peso.

EXEMPLO CH-1

Métodos Analíticos de Determinação de re/Borrifo XPS, SARC_{Na} , Ponto Isoelétrico (IEP) e $\text{S.A.}_{\text{N}_2\text{-BET}}$ ou $\text{S.A.}_{\text{Kr-BET}}$

15 Método de Perfilação de Profundidade de Borrifo por Espectroscopia Fotoeletrônica por Raio X

Os perfis de Profundidade de Borrifo XPS são obtidos usando uma PHI Quantum 200 Scanning ESCA Microprobe™ (Physical Electronics, Inc.) com uma fonte de raio X Al $\text{K}\alpha$ monocromatizada, microfocalizada a 1486. 7 eV. Uma capacidade de neutralização dupla, usando elétrons de baixa energia e íons positivos para prover compensação de carga durante a aquisição espectral é padrão neste instrumento.

Os espectros XPS são medidos, de um modo geral, sob as condições que se seguem:

- 25 -diâmetro de feixe de raio X 10-200 μm
- potência de feixe de raio X 2-40 W
- área de análise de amostra 10-200 μm
- ângulo de emissão eletrônico de 45° para amostra normal

Todos os espectros XPS e perfis de profundidade de borrifo

são registrados em temperatura ambiente sem o tratamento prévio da amostra, com a exceção da introdução das amostras no ambiente a vácuo do instrumento XPS.

5 Os perfis de profundidade de borrifo são gerados através de ciclos alternados de aquisição espectral da superfície da amostra, seguidos pelo borrifo a 2 kV Ar^+ da superfície da amostra durante de 15 a 30 s, em cada ciclo, de um modo a remover o material superficial. A taxa de profundidade do borrifo é calibrada usando um filme delgado de sílica de espessura conhecida.

10 Os valores de concentração atômica para Pd e Si mostrados na Figura 1 e 2 são obtidos tomando-se as áreas de pico Pd $3d_{3/2}$ e Si 2p e corrigindo quanto a seus respectivos fatores de sensibilidade atômica e função de transmissão de analisador.

15 Como será entendido por aqueles versados na técnica de análise de XPS, a determinação do parâmetro de profundidade de borrifo está submetida tanto a erro humano, como a erro mecânico, os quais, em combinação, podem impor uma incerteza de cerca de 25% sobre cada valor relatado de profundidade de borrifo determinado pela técnica de Perfil de Profundidade de Borrifo XPS. Deste modo, esta incerteza é manifestada nos
20 valores de profundidade indicados na Figura 1 e 2. Esta imprecisão é geral em toda a técnica de análise de XPS e não é suficiente para excluir a diferenciação entre as composições de catalisador aqui descritas ou de outras composições não aqui descritas e reivindicadas de um outro modo, tendo em vista a espessura média da região cataliticamente ativa, dentre outros atributos
25 materiais aqui expostos.

Método Analítico de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O exame de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de amostras é executado usando um instrumento de microscopia eletrônica de transmissão por varredura de emissão de campo JEOL 3000F (STEM),

operado em uma voltagem de aceleração de 300 kV. O instrumento é equipado com um sistema de espectroscopia de raio X Inca de Oxford Instruments para a condução de análise química usando espectroscopia dispersiva de energia.

5 As amostras são preparadas primeiramente embutindo-se material da amostra em um epóxi de embutimento padrão, conhecido daqueles versados na técnica de análise TEM. Após a cura, o material de amostra embutido em epóxi é seccionado usando um dispositivo de seccionamento ultra-microtome para produzir seções de ~ 80 nm de
10 espessura. As seções são coletadas sobre suportes de carbono delgados e, sem processamento adicional, são orientadas de um modo apropriado no campo de feixe de elétrons do instrumento STEM acima descrito para exame e análise.

Como será entendido por aqueles versados na técnica de análise de TEM, a determinação de um local de analito objetivado e da
15 espessura média de uma região de interesse contra uma superfície de substrato suando análise de TEM está sujeita tanto a erro humano como a erro mecânico, o que pode impor incerteza na medição de profundidade vertical de TEM (contra um ponto de referência específico) de cerca de \pm 20% e uma medição de posição lateral (contra um ponto de referência
20 específico) de cerca de \pm 5%, dependendo da resolução de imagem da amostra, de características físico-químicas do analito objetivado e da morfologia da amostra, dentre outros fatores. Deste modo, a incerteza é manifestada na distância medida para o constituinte catalítico contra a superfície do substrato da amostra. Esta imprecisão é geral em toda a
25 técnica de análise de TEM e não é suficiente para excluir a diferenciação entre composições de catalisador.

Determinação de $SARC_{Na}$, Neutro para $SARC_{Na}$ e Análise Estatística Relacionada

A taxa de área superficial de sódio de alteração (“ $SARC_{Na}$ ”) é

relatada como uma razão dos volumes de titulador de NaOH, devido às razões acima discutidas.

Um $SARC_{Na}$ é determinado para cada uma das amostras abaixo especificadas nos exemplos que se seguem, de acordo com o procedimento acima descrito para $SARC_{Na}$. Uma amostra neutra é preparada pela produção de uma solução de NaCl 3, 5 M (isto é, 30 g de NaCl em 150 ml de água deionizada), mas sem conter amostra de substrato. No entanto, para verificar quanto à variabilidade estatística no procedimento experimental de $SARC_{Na}$, quatro amostras neutras independentes são tituladas e o valor médio de volumes do titulador para a concentração especificada (0,01N neste caso) usados para a obtenção de V_i e $V_{5 a 15}$ (isto é, $V_{total} - V_i$) são usados para ajustar (isto é, corrigir) o volume de titulador usado na determinação de $SARC_{Na}$ de cada amostra do substrato. A amostra neutra é ajustada por pH e titulada de acordo com o mesmo procedimento acima descrito para as determinações de $SARC_{Na}$, mas novamente sem a presença de substrato.

Uma análise estatística dos volumes de titulador neutro é relatada na tabela de resultados de teste analíticos, providos abaixo, para cada corrida de amostra neutra e os seus respectivos desvios médio e padrão, ou σ , para V_{total} . Do mesmo modo, as variações estatísticas inerentes, correspondendo a cada volume de titulador, V_i , V_5 , V_{10} e V_{15} , decorrentes de seu respectivo V_{total} são também relatadas de um mesmo modo. A partir de uma perspectiva estatística, usando a distribuição t estatística, existe um grau de 95% de certeza de que os valores fora do intervalo de segurança indicado, em torno dos valores médios são confiáveis e que não decorrem de desvios inerentes ao método experimental em si mesmo. Deste modo, os valores V_i e V_t , medidos para as amostras que estão dentro do intervalo de segurança em torno do valor médio neutro, são considerados como sendo estatisticamente não-distinguíveis a partir do neutro. Deste modo, os valores de $SARC_{Na}$ não são calculados para tais amostras.

Determinação de Ponto Isoelétrico (IEP)

O ponto isolétrico (“IEP”) para cada uma das amostras abaixo especificadas é determinado de acordo com o procedimento que se segue. As medições de IEP são efetuadas com um medidor Mettler Toledo SevenMulti com um módulo pH mv/ORP, ajustado com um eletrodo de combinação Mettler Toledo INLAB 413 pH. O instrumento é calibrado com soluções de tampão de pH convencionais de pH 2, 4, 7, e 10 em toda a faixa IEP de interesse. O IEP é determinado para cada amostra através da umectação das amostras com uma quantidade de água deionizada 16 MΩ (a cerca de 25°C) suficiente para colocar a amostra em um estado de umidade incipiente, o que irá resultar na produção de uma mistura tipo pasta ou tipo suspensão aquosa relativamente densa. Por sua vez, este estado de umidade incipiente irá permitir o contato do líquido de ambos o eletrodo de vidro, como de suas junções de eletrodo de referência com o líquido (neste caso, a água da mistura similar a suspensão ou pasta) em contato com a amostra sólida sendo testada. Este procedimento irá requer quantidades variáveis de água, dependendo da forma da amostra (por exemplo, microfibras, pó granular, fibras picadas, etc) e a extensão de sua porosidade (se houver). Mas em cada caso, o volume da água adicionada deve ser apenas suficiente para permitir o contato do líquido suficiente com ambos o eletrodo de vidro e as junções de eletrodo de referência. Em outras palavras, a adição de água acima de um estado da amostra de umidade incipiente deve ser evitado, na extensão razoavelmente possível para assim fazê-lo, para a amostra sendo testada. A amostra sólida é misturada, manualmente, com a água deionizada (adicionada de um modo a produzir a umidade incipiente) usando a ponta de eletrodo em cada caso até que o pH medido seja estabilizado, e então o pH resultante é lido a partir do medidor.

Determinação de Área Superficial (S. A) N₂BET ou Kr BET

As determinações de S.A._{N₂-BET} ou S. A._{Kr-BET} são efetuadas,

quando apropriado, para cada uma das amostras abaixo especificadas de acordo com os procedimentos ASTM acima referidos. Como discutido de um modo mais completo acima, para as medições de área superficial mais elevada (por exemplo, de cerca de 3 a 6 m²/g) N₂BET, de acordo com o método descrito pela ASTM D 3663-03, é provavelmente a técnica de medição de área superficial preferida. Enquanto que para medições de área superficial mais baixa (por exemplo, < a cerca de 3 m²/g), Kr BET, de acordo com o método descrito pela ASTM D 4780 -95, (“S. A._{Kr-BET}”) é provavelmente a técnica de medição de área superficial preferida.

10 Medições de Neutro de SARC_{Na} & Análise Estatística para a Correção de Valores de Titulação de SARC_{Na}

ID da Amostra	Conc. de Titulador de NaOH Diluído (N)	S. A. _{N₂-BET} (m ² /g)	Volume de Titulador (ml) Usado em Titulação de NaOH para Obter um pH de 9,0 a partir de um pH inicial de 4,0 em t ₀ (V ₁) e para Manter o pH de 9,0 em t ₅ , t ₁₀ e t ₁₅ (V _{5 a 15})					V _{total} = V _i + V _{5 a 15}
			V ₁ em 0 min.	V ₅ em 5 min.	V ₁₀ em 10 min.	V ₁₅ em 15 min.	Soma de V _{5 a 15}	
Neutro A	0,01	N/A	1,5	0,3	0,1	0,2	0,6	2,1
Neutro B	0,01	N/A	2,2	0,1	0,1	0,2	0,4	2,6
Neutro C	0,01	N/A	2,4	0,1	0,1	0,1	0,3	2,7
Neutro D	0,01	N/A	2,2	0,1	0,2	0,1	0,4	2,6
Neutro Médio	0,01	N/A	2,075	0,15	0,125	0,15	0,325	2,5
Neutro -Desvio Padrão	0,01	N/A	0,3947	0,1	0,05	0,0577	N/A	0,2708
Neutro-95% de intervalo de segurança			1,45-2,70					2,07-2,93

EXEMPLO CH-2

Vidro E -SARC_{Na}

15 Amostra de vidro E-06F, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de 500-600 nm, produzida por Lauscha Fiber International, são obtidas.

20 A amostra A-1 é a amostra de vidro E como recebida, enquanto que a amostra A-2 é preparada através de calcinação, mas sem lixiviamento, do vidro E como recebido. Para as Amostras A-1 e A-2, a amostra de vidro E não-lixiviada é submetida a um tratamento térmico de calcinação. Naquele tratamento, o vidro E não-lixiviado é calcinado a 600°C

durante 4 horas em uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

A Amostra Comparativa Comp-B é preparada através de tratamento de lixiviamento com ácido do vidro E não-calcinado, como recebido. Para a Amostra Comparativa Comp-B, cerca de 15 g de vidro E, e 1,5 l de 9% de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente de plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 95°C durante 4 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ser completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

As amostras A-1, A-2, e Comp-B são analisadas pelo Método Analítico para a determinação de $SARC_{Na}$, acima descrito. Os resultados são apresentados na Tabela abaixo.

ID da Amostra	Desc. Amostra	Conc. de Titulador NaOH Diluído (N)	Volume Efetivo do Titulador (MI) Usado na Titulação de NaOH para Obter um pH de 9,0, a partir do pH inicial 4,0, em $t_i(V_i)$ e para Manter o pH de 9,0 em t_5, t_{10} e t_{15} (V_5 a V_{15})					
			V_i em 0 min.	V_5 em 5 min.	V_{10} em 10 min.	V_{15} em 15 min.	V_{total}	$V_{total} - V_i$
Neutro	Neutro Médio	0,01	2,1	0,15	0,125	0,15	2,5	N/A
A-1	E-06F como recebido	0,01	20,5	0,5	0,4	0,3	21,7	1,2
A-2	E-06F calcinado	0,1	0,7	0	0,1	0	0,8	0,1
Comp-B	E-06F lixiviado	0,1	22,6	1,9	0,9	0,4	25,8	3,2

ID da Amostra	Desc. Amostra	IEP	S. A. _{N2} -BET (m ² /g)	Determinação de Volume de Titulador (MI) Usado em $SARC_{Na}^*$					$SARC_{Na}$ $V_{total} - V_i$
				V_i em 0 min.	V_5 em 5 min.	V_{10} em 10 min.	V_{15} em 15 min.	V_{total}	
Neutro	Neutro Médio	N/A	N/A	2,1	0,15	0,125	0,15	2,5	N/A
A-1 corrigido	E-06F como recebido	8,9	2,7	18,4	0,35	0,25	0,15	19,2	0,04
A-2* não-corrigido	E-06F Calcinado	9,5	≤7	0,7	0	0,1	0	0,8	< -0,2*
Comp-B* não corrigido	E-06F lixiviado	4,1	161	22,6	1,9	0,9	0,4	25,8	< -0,2*

* As titulações da amostra de neutro não são usadas para a correção desta titulação da amostra pois os valores de correção neutros são obtidos com uma concentração de titulador NaOH de 0,01 N, não de titulador NaOH 0,1 N usado para a análise de $SARC_{Na}$ destas amostras particulares.

EXEMPLO CH-3

20 Vidro AR - $SARC_{Na}$

Amostra de vidro AT, Cem-Fil Anti-Crak™ HD, como fibras

de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 17-20 microns, produzidas por Saint-Gobain Vetrotex, são obtidas. Este vidro é usado para as amostras A, B e C neste exemplo.

5 Amostra de vidro ARG 6S-750, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de cerca de 13 microns produzida por Nippon Electric Glass é obtida. Este vidro é usado para as Amostras D e E neste exemplo.

10 As amostras A e D são preparadas pela calcinação dos vidros AR e ARG, como recebidos, respectivamente. Para as amostras A e D, as amostras de vidro AR e Arg são submetidas a um tratamento térmico de calcinação. Naquele tratamento, o vidro AR e o vidro ARG são calcinados a 600°C durante 4 horas, em ar, sob uma taxa de fluxo de ar de 1 l/hora.

As amostras B, C e E são preparadas pelo tratamento de lixiviamento com ácido, do vidro AR e do vidro ARG não-calcinado, como recebido, respectivamente.

15 Para as amostras B e C, cerca de 101 g de vidro Ar e 4 l de 5,5% de ácido nítrico são, cada qual, colocadas em um recipiente de plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido
20 completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7, 6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110° C durante 22 horas.

25 De um modo similar, para a Amostra E, cerca de 58 g de vidro ARG e 4 l de 5,5% em peso de ácido nítrico são, cada qual, colocados em um recipiente de plástico de gargalo largo de 4 l. O recipiente de plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C durante 2 horas e agitado brevemente, manualmente, a cada 15 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ser completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7, 6 l de água deionizada. Depois disso, a

amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

As amostras A-E são analisadas através do Método Analítico para a Determinação de $SARC_{Na}$, acima descrito. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

ID da Amostra	Desc. Amostra	Conc. de Titulador NaOH Diluído (N)	Volume Efetivo do Titulador (Ml) Usado na Titulação de NaOH para Obter um pH de 9,0, a partir do pH 4,0, em $t_0(V_i)$ e para Manter o pH de 9,0 em t_5, t_{10} e t_{15} (V_5 a V_{15})					
			V_i em 0 min.	V_5 em 5 min.	V_{10} em 10 min.	V_{15} em 15 min.	V_{total}	$V_{total} - V_i$
Neutro	Neutro Médio	0,01	2,1	0,15	0,125	0,15	2,5	N/A
Intervalo de Segurança de 95% do Neutro	Intervalo de Segurança Estatístico		1,44-2,70				2,07-2,93	
A	AR calcinado	0,01	2,4	0	0	0,1	2,5	0,1
B	AR lixiviado	0,01	2,2	0,1	0,1	0,1	2,5	0,3
C	AR lixiviado	0,01	1,7	0,1	0,1	0,1	2,0	0,3
D	ARG 6S-750 calcinado	0,01	1,6	0,4	0,3	0,4	2,7	1,1
E	ARG 6S-750 Lixiviado	0,01	2,1	0,2	0,1	0,1	2,5	0,4

5

ID da Amostra	Desc. Amostra	IEP	S. A. _{N2-BET} (m ² /g)	Determinação de Volume Corrigido de Titulador (Ml) Usado em $SARC_{Na}^*$					$SARC_{Na}$ Corrigido $V_{total} - V_i$
				V_i at	V_5 at	V_{10} at	V_{15} at	V_{total}	
Neutro	Neutro Médio	N/A	N/A	2,1	0,15	0,125	0,15	2,5	N/A
A corrigido	AR Calcinado	9,9	0,13	0,30	-0,15	-0,13	-0,05	0	N/A*
B corrigido	AR Lixiviado	9,6	0,16	0,10	-0,05	-0,03	-0,05	0	N/A*
C corrigido	AR Lixiviado	Não determinado	0,16	-0,40	-0,05	-0,03	-0,05	-0,5	N/A*
D corrigido	ARG 6S-750	Não determinado	0,11	-0,50	0,25	0,18	0,25	0,2	N/A*
E corrigido	ARG 6S-750 Lixiviado	Não determinado	0,12	0,0	0,05	-0,025	-0,05	0	N/A*

* V_i e V_t medidos para as amostras de substrato estão dentro de um intervalo de segurança de 95% para o valor médio, de modo que os valores de $SARC_{Na}$ são considerados estatisticamente não-distinguíveis da média neutra. Deste modo, uma determinação de $SARC_{Na}$ não é considerada aplicável para estas amostras.

10 EXEMPLO CH-4

Vidro A - $SARC_{Na}$

Fibras de vidro A -06F tendo um diâmetro médio de 500-600 nm produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas. Este vidro é usado para as Amostras A, B e C neste exemplo.

15

Uma amostra de vidro A-26F, como fibras de vidro tendo um diâmetro médio de 2,6 microns produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas. Este vidro é usado para a Amostra D neste exemplo.

A amostra A é uma amostra como-recebida de fibras de vidro A-06F.

As amostras B e C são preparadas através de tratamento de lixiviamento com ácido do vidro A-06F, não-calcinado, como recebido. Para as amostras B e C, cerca de 58,5 g do vidro A-06F e 4 l de 5,5%, em peso, de ácido nítrico são colocados em um recipiente de plástico de gargalo amplo, de 4 l. O recipiente de plástico é colocado em um forno com corrente de ar a 90°C, durante 2 horas, e agitado brevemente, manualmente, a cada 30 minutos. Após o tratamento de lixiviamento com ácido ter sido completado, a amostra é filtrada em um funil de Buchner com papel Whatman 541 e lavada com cerca de 7,6 l de água deionizada. Depois disso, a amostra lixiviada com ácido é secada a 110°C durante 22 horas.

Fibras de vidro A-26F tendo um diâmetro médio de cerca de 2,6 microns (2600 nm), produzidas por Lauscha Fiber International, são obtidas. Este vidro é usado, como recebido, para a amostra D.

As amostras A-D são analisadas através do Método Analítico para a Determinação do $SARC_{Na}$ acima descrito. Os resultados são apresentados na tabela abaixo.

ID da Amostra	Desc. Amostra	Conc. de Titulador NaOH Diluído (N)	Volume Efetivo do Titulador (MI) Usado na Titulação de NaOH para Obter um pH de 9,0, a partir do pH 4,0, em $t_0(V_i)$ e para Manter o pH de 9,0 em t_5 , t_{10} e t_{15} (V_5 a V_{15})					
			V_i em 0 min.	V_5 em 5 min.	V_{10} em 10 min.	V_{15} em 15 min.	V_{total}	$V_{total} - V_i$
Neutro Médio	Controle Médio	0,01	2,1	0,15	0,125	0,15	2,5	N/A
A	A-06 como recebido	0,01	16,7	1,5	1,2	0,5	19,9	3,2
B	A-06 Lixiviado	0,01	15,4	1,4	0,9	1,0	18,7	3,3
C	A-06 Lixiviado	0,01	15,7	2,3	1,2	1,3	20,5	4,8
D	A-26 F como tal	0,01	5,4	0,7	0,5	0,3	6,9	1,5

ID da Amostra	Desc. Amostra	IEP	S. A-N ₂ -BET (m ² /g)	Determinação de Volume Corrigido de Titulador (MI) Usado em $SARC_{Na}^*$					$SARC_{Na}$ Corrigido $V_{total} - V_i$
				V_i em 0 min.	V_5 em 5 min.	V_{10} em 10 min.	V_{15} em 15 min.	V_{total}	
Neutro Médio	Controle Médio	N/A	N/A	2,1	0,15	0,125	0,15	2,5	N/A
A corrigido	A-06 como recebido	10,1	3,1	14,6	1,35	1,075	0,35	17,4	0,19
B corrigido	A-06 Lixiviado	10,6	3,1	13,3	1,25	0,775	0,85	16,2	0,18
C corrigido	A-06 Lixiviado	Não determinado	3,1	13,6	2,15	1,075	1,15	18,0	0,32
D corrigido	A-26 F como tal	Não determinado	< 5	3,3	0,55	0,375	0,15	4,4	0,25

As composições de catalisador acima descritas são descritas em maiores detalhes em conexão com os exemplos que se seguem, que ilustram como as várias composições de catalisador do tipo acima descrito podem ser usadas em processos de hidrogenação seletivos. Todas as alterações e modalidades, que recaem dentro do espírito da invenção, têm a intenção ser protegidas. Deste modo, os exemplos que se seguem não têm a intenção de limitar a invenção aqui descrita e reivindicada.

Exemplos de Processo de Hidrogenação Seletivo (SHP)

Nos exemplos não limitativos que se seguem, as composições de catalisador selecionadas são testadas em uma planta em escala laboratorial. O procedimento que se segue é descrito abaixo.

Primeiramente, uma amostra de catalisador é carregada em um reator com diâmetro interno de ¼" (0,640 cm). O catalisador é reduzido com 33% de H₂ em uma taxa de fluxo de nitrogênio de 125 cm³/minuto, a 80°C, durante 1 hora.

Em segundo lugar, uma alimentação de hidrocarboneto, composta de 99,4%, em peso, de etileno e 0,6%, em peso, de acetileno, é deixada fluir sobre o catalisador sob uma pressão de 100 psig (690 kPa). A razão molar de H₂ para acetileno é de cerca de 1,2 para 1 e a velocidade espacial horária líquida é de cerca de 0,63/hora. A temperatura é aumentada, de um modo contínuo, a partir de 35°C para 50°C, a 65°C, a 80°C, a 95°C, e então é retornada a 65°C aproximadamente a cada 1 hora.

EXEMPLO P-1

SHP com Paládio sobre Vidro AR

Neste exemplo, cerca de 1 g de 0,032% de PD sobre vidro AR, preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 2 acima, é carregado no reator. O catalisador é testado de acordo com o procedimento do exemplo de SHP descrito acima.

Os resultados deste teste na temperatura final, 65°C, são

apresentados na tabela abaixo.

EXEMPLO P-2

SHP com Paládio sobre vidro AR

5 Neste exemplo, cerca de 1 g de 0,0012%, em peso, de Pd sobre vidro AR, preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 3 acima, é carregado no reator. O catalisador é testado de acordo com o procedimento do exemplo de SHP, acima descrito.

Os resultados deste teste na temperatura final, 65°C, são apresentados na tabela abaixo.

10 **EXEMPLO P-3**

SHP com Paládio sobre Vidro AR

15 Neste exemplo, cerca de 1 g de 0,015%, em peso, de Pd sobre vidro AR, preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 4 acima, é carregado no reator. O catalisador é testado de acordo com o procedimento do exemplo de SHP, acima descrito.

Os resultados deste teste na temperatura final, 65°C, são apresentados na tabela abaixo.

EXEMPLO P-4

SHP com Paládio sobre Vidro AR

20 Neste exemplo, cerca de 1 g de 0,019%, em peso, de Pd sobre vidro AR, preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 6 acima, é carregado no reator. O catalisador é testado de acordo com o procedimento do exemplo de SHP, acima descrito.

25 Os resultados deste teste na temperatura final, 65°C, são apresentados na tabela abaixo.

EXEMPLO P-5

SHP com Paládio sobre Vidro AR

Neste exemplo, cerca de 1 g de 0,035%, em peso, de Pd sobre vidro A, preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 17 acima, é

carregado no reator. O catalisador é testado de acordo com o procedimento do exemplo de SHP, acima descrito.

Os resultados deste teste na temperatura final, 65°C, são apresentados na tabela abaixo.

5 **EXEMPLO P-6**

SHP com Paládio sobre Vidro AR

10 Neste exemplo, cerca de 1 g de 0,09%, em peso, de Pd sobre vidro A, preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 16 acima, é carregado no reator. O catalisador é testado de acordo com o procedimento do exemplo de SHP, acima descrito.

Os resultados deste teste na temperatura final, 65°C, são apresentados na tabela abaixo.

EXEMPLO P-7

SHP com Paládio sobre Vidro AR

15 Neste exemplo, cerca de 1 g de 0,059%, em peso, de Pd sobre vidro A, preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 18 acima, é carregado no reator. O catalisador é testado de acordo com o procedimento do exemplo de SHP, acima descrito.

20 Os resultados deste teste na temperatura final, 65°C, são apresentados na tabela abaixo.

EXEMPLO P-8

SHP com Paládio sobre Vidro AR

25 Neste exemplo, cerca de 1 g de Pd e Cu a 0,019%, em peso, e 0,02%, em peso, respectivamente, sobre vidro A, preparados de acordo com o procedimento do Exemplo 23 acima, é carregado no reator. O catalisador é testado de acordo com o procedimento do exemplo de SHP, acima descrito.

Os resultados deste teste na temperatura final, 65°C, são apresentados na tabela abaixo.

EXEMPLO P-9**SHP com Paládio sobre Vidro E Não-Lixiviado**

Neste exemplo, cerca de 1 g de 0,014%, em peso, de Pd sobre vidro E Não-lixiviado, preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 27 acima, é carregado no reator. O catalisador é testado de acordo com o procedimento do exemplo de SHP, acima descrito.

Os resultados deste teste na temperatura final, 65°C, são apresentados na tabela abaixo.

DESCR. DA AMOSTRA	CATALISADOR	CARGA DO CATALISADOR (g)	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
Ex. P-1	0,032 %/p de Pd sobre vidro AR	1,0465	70	85
Ex. P-2	0,0012%/p de Pd sobre vidro AR	1,004	19	92
Ex. P-3	0,015%/p de Pd sobre vidro AR	1,0393	94	85
Ex. P-4	0,019%/p de Pd sobre vidro AR	0,9987	55	88
Ex. P-5	0,035%/p de Pd sobre vidro A	0,6437	99	77
Ex. P-6	0,09%/p de Pd sobre vidro A	0,6469	99	69
Ex. P-7	0,059%/p de Pd sobre vidro A	0,6472	84	89
Ex. P-8	0,019%/p de Pd/0,02%/p de Cu sobre vidro A	0,6436	3	79
Ex. P-9	0,014%/p de Pd sobre vidro E não lixiviado	0,6448	35	86

Embora a descrição detalhada precedente desta invenção tenha sido descrita em relação a certas modalidades preferidas da mesma, e muitos detalhes tenham sido expostos para propósitos de ilustração, deverá ser evidente para aqueles versados na técnica que a invenção é suscetível a modalidades adicionais e que certos dos detalhes aqui descritos podem ser consideravelmente variados, sem que haja afastamento dos princípios da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de hidrogenação seletiva de uma corrente de processo, caracterizado pelo fato de ser usando uma composição de catalisador para hidrogenar, de um modo seletivo, pelo menos uma porção da corrente do processo, e que a corrente do processo compreendendo pelo menos um composto tendo, pelo menos, um sítio hidrogenado objetivado, em que a composição de catalisador compreende:

-um substrato substancialmente não-poroso tendo uma superfície externa, uma região superficial e uma região subsuperficial,

-pelo menos um constituinte catalítico, e

-pelo menos uma região cataliticamente ativa, que compreende o pelo menos um constituinte catalítico, em que:

a) o substrato substancialmente não-poroso possui:

i) uma área superficial total, conforme medido através de um método selecionado a partir do grupo que consiste de S. A_{NA-BET}, S. A_{KF-BET} e combinações dos mesmos, entre cerca de 0,01 m²/g e 10 m²/g; e

ii) um ponto isoelétrico predeterminado (IEP) obtido em uma faixa de pH superior a 0, mas inferior a ou igual a 14;

b) a pelo menos uma região cataliticamente ativa pode ser adjacente ou não-adjacente, e possui:

i) uma espessura média inferior a, ou igual a cerca de 30 nm; e

ii) uma quantidade cataliticamente efetiva de pelo menos um constituinte catalítico; e

c) a localização da pelo menos uma região cataliticamente ativa é substancialmente:

i) sobre a superfície externa,

ii) na região superficial,

iii) sobre a superfície externa em parte e na região superficial em parte, ou

iv) combinações de (c), (i), (ii) e (iii).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um constituinte catalítico é selecionado a partir do grupo, que consiste de ácidos de Bronsted ou de Lewis, bases de Bronsted
5 ou de Lewis, cátions de metal nobre e cátions e ânions de complexo de metal nobre, cátions de metal de transição e cátions e ânions de complexo de metal de transição, oxiânions de metal de transição, ânions de calconídeo de metal de transição, oxiânions do grupo principal, halogenetos, íons de terras raras, cátions e ânions de complexo de terras raras, metais nobres, metais de
10 transição, óxidos de metal de transição, sulfetos de metal de transição, oxissulfetos de metal de transição, carburetos de metal de transição, nitretos de metal de transição, boretos de metal de transição, fosfetos de metal de transição, hidróxidos de terras raras, óxidos de terras raras, e combinações dos mesmos.

15 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que antes que a composição esteja sob uma condição de reação e hidrogenação seletiva em estado estável, o pelo menos um constituinte catalítico é um primeiro constituinte catalítico tendo:

(a) um primeiro estado de oxidação de pré-reação, e
20 (b) uma primeira interação de pré-reação com o substrato selecionado a partir do grupo que consiste de interação de carga iônica, interação de carga eletrostática e combinações dos mesmos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o primeiro constituinte catalítico é selecionado a partir do
25 grupo, que consiste de ácidos, bases, calconídeos, e combinações dos mesmos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que antes que a composição esteja sob uma condição de reação de hidrogenação seletiva em estado estável, pelo menos uma porção do primeiro

constituente catalítico é modificada ou deslocada, de um modo a produzir um segundo constituinte catalítico, tendo:

- (a) um segundo estado de oxidação de pré-reação, e
- (b) uma segunda interação de pré-reação correspondente com

5 o substrato;

em que o segundo estado de oxidação de pré-reação do constituinte catalítico ou é inferior a, ou é maior do que, ou igual ao primeiro estado de oxidação de pré-reação do primeiro constituinte catalítico.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado
10 pelo fato de que o segundo constituinte catalítico é selecionado a partir do grupo, que consiste de Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os, Cu, Ag, Au, Ru, Re, Ni, Co, Fe, Mn, Cr e combinações dos mesmos.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
15 pelo fato de que o substrato é uma composição de vidro tendo um $SARC_{Na}$ inferior a ou igual a cerca de 0,5.

8. Processo de acordo com a reivindicação, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma região cataliticamente ativa é substancialmente concentrada dentro de uma espessura média inferior a, ou igual a cerca de 20 nm.

20 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o substrato substancialmente não-poroso é selecionado a partir do grupo que consiste de vidros AR, vidros de silicato de sódio de terras raras, vidros de silicoboroaluminato, vidros E, vidros E isentos de boro, vidros S, vidros R, vidros de silicato de terras raras, vidros de silicato de Ba-Ti, vidros nitretados, vidros A, vidros C, e vidros cm^3 , e combinações dos
25 mesmos.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o IEP obtido para o substrato substancialmente não-poroso, antes ou após um primeiro tratamento de lixiviamento, é maior do que ou
30 igual a cerca de 6,0, mas inferior a 14.

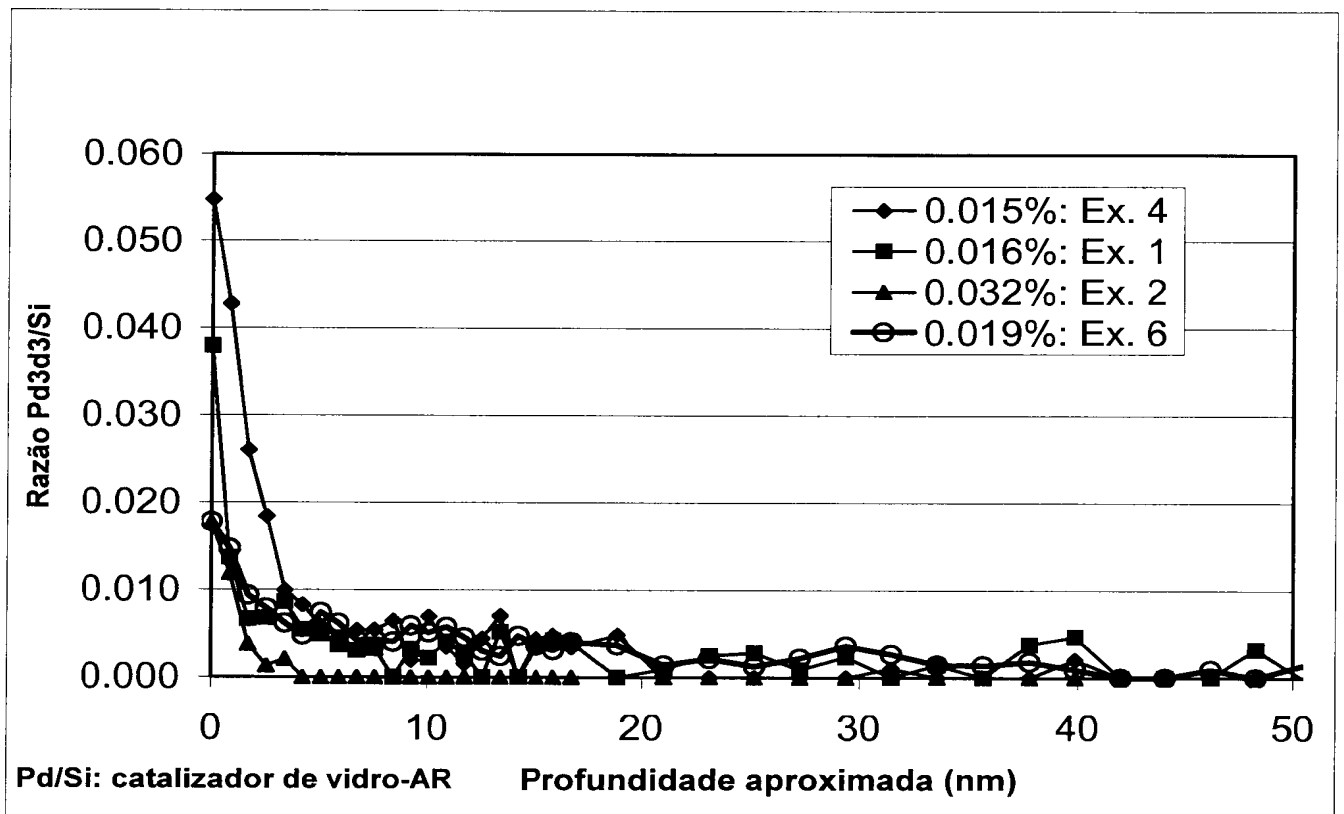


FIG. 1

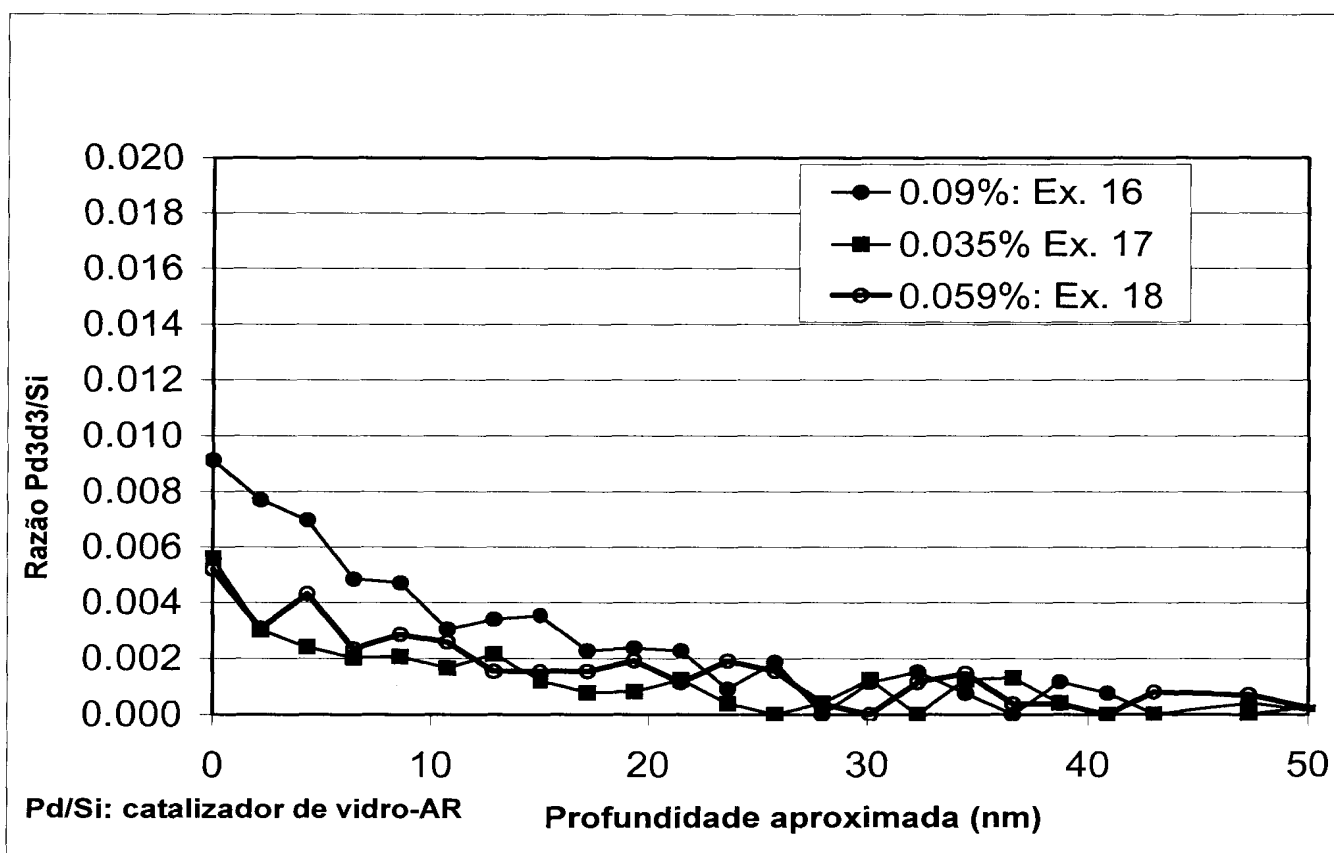


FIG. 2

RESUMO

“PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE UMA CORRENTE DE PROCESSO”

5 Processos de hidrogenação seletivos, que utilizam uma
composição de catalisador que, de um modo preferido, compreende um
substrato de vidro, com um ou mais constituintes ativos com funcionalidade
superficial, integrados sobre e/ou na superfície do substrato. Um substrato
substancialmente não poroso possui (i) uma área superficial total de entre
cerca de 0,01 m²/g e 10 m²/g; e (ii) um ponto isoelétrico predeterminado (IEP)
10 obtido em uma faixa de pH superior a 0, de um modo preferido maior do que
ou igual a 4,5, ou de um modo mais preferido maior do que ou igual a 6,0,
mas inferior a ou igual a 30 nm, de um modo preferido menor do que ou igual
a 20 nm e de um modo mais preferido menor do que ou igual a 10 nm. De um
modo preferido, o substrato é uma composição vítrea tendo um SARC_{Na}
15 inferior a ou igual a cerca de 0,5.