



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014008917-5 B1

(22) Data do Depósito: 12/10/2012

(45) Data de Concessão: 27/02/2024

(54) Título: CATALISADOR, GOTÍCULA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR, PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO DE UM MATERIAL GRAXO INSATURADO E USO DE UM CATALISADOR

(51) Int.Cl.: B01J 21/08; B01J 23/755; B01J 37/03; B01J 35/10; C11C 3/12.

(30) Prioridade Unionista: 12/10/2011 EP 11184937.8.

(73) Titular(es): BASF CORPORATION.

(72) Inventor(es): HERMANUS JOHANNES BOUWMAN; ROBERT JOHAN ANDREAS MARIA TERÖRDE; TJALLING REKKER.

(86) Pedido PCT: PCT IB2012055550 de 12/10/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/054303 de 18/04/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/04/2014

(57) Resumo: CATALISADOR, GOTÍCULA, PROCESSOS PARA PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR, DE LEITO FIXO E PARA A HIDROGENAÇÃO DE UM MATERIAL GRAXO INSATURADO, E, USO DE UM CATALISADOR A invenção refere-se a um catalisador que compreende níquel e um suporte de sílica sólida, a um processo para reparar um tal catalisador e a um processo para a hidrogenação de um material graxo insaturado. De acordo com a invenção é fornecido um catalisador que compreende níquel sobre um suporte de sílica sólida, sendo que o dito catalisador tem um volume de poro específico de pelo menos 0,4 mL/g e um pico máximo de RTP dentro da faixa de 360-420°C.

“CATALISADOR, GOTÍCULA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR, PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO DE UM MATERIAL GRAXO INSATURADO E USO DE UM CATALISADOR”

[001] A invenção refere-se a um catalisador que compreende níquel e um suporte de sílica sólida, a um processo para preparar um tal catalisador e a um processo para a hidrogenação de um material graxo insaturado.

[002] É conhecida a preparação de materiais graxos insaturados parcialmente hidrogenados, tais como óleos ou ácidos graxos, e especialmente óleos comestíveis, tais como óleo de soja, óleo de semente de colza, óleo de palma, óleo canola ou óleo de peixe, por hidrogenação catalítica na presença de hidrogênio. A hidrogenação pode ocorrer utilizando catalisadores de hidrogenação, tais como catalisadores de metais preciosos ou de níquel.

[003] Os catalisadores adequados a serem utilizados na hidrogenação de óleo comestível preferivelmente têm um tamanho de partícula pequeno, poros grandes, alta dispersão de metal catalítico e excelentes propriedades de filtração.

[004] Os catalisadores de pó de níquel, revestidos com gordura (gotículas) para evitar a oxidação, são com frequência usados para as reações de hidrogenação de óleos e ácidos graxos. Tais catalisadores tipicamente contêm entre 16% e 25% em peso de Ni, calculado com base no peso das gotículas incluindo o catalisador revestido. Um catalisador de pó de níquel é tipicamente preparado por coprecipitação de níquel e um suporte solúvel, onde a quantidade de catalisador carregada sobre o suporte é tipicamente de cerca de 60% em peso, com base no peso do catalisador calcinado. Um exemplo comercialmente disponível é o catalisador Nysosel™ 800.

[005] EP-A-0.114.704 descreve um processo para preparar um catalisador à base de níquel que compreende a precipitação de carbonato/hidróxido de níquel, seguida por uma etapa de envelhecimento que

demora entre 20 minutos e 180 minutos e em uma temperatura entre 60°C e 100°C. EP-A-0.114.704 também descreve que o catalisador produzido compreende agregados de níquel/compostos de níquel e que estes agregados têm uma superfície externa que está pelo menos 60% isenta de partículas de suporte ligadas aos mesmos.

[006] Uma desvantagem do método de coprecipitação é que as características importantes do catalisador tais como o tamanho de partícula e o volume de poro específico apenas podem ser controlados em um grau limitado. Os altos carregamentos de níquel usados também limitam desvantajosamente a dispersão de metal no catalisador. O método de coprecipitação e o método de precipitação descritos em EP-A-0.114.704 também resultam na formação de silicato de níquel. Isto é indesejável porque o silicato de níquel é difícil de reduzir, necessitando do uso de altas temperaturas de redução e resulta em uma perda de dispersão de metal.

[007] WO-A-02/07880 descreve um catalisador de níquel/sílica para hidrogenação que compreende silicato de níquel com um componente essencial. A desvantagem deste catalisador é que a presença de silicato de níquel limita a quantidade total de níquel no catalisador que pode ser prontamente reduzida.

[008] US-A-5.258.346 descreve um catalisador de níquel para hidrogenação preparado por precipitação de uma solução de nitrato de níquel pela adição de carbonato de sódio sobre sílica amorfa a cerca de 90°C, seguida por uma etapa de envelhecimento que demora três horas nesta temperatura. A desvantagem deste método é que ele também resulta na formação de silicato de níquel que limita a quantidade total de níquel no catalisador que pode ser prontamente reduzida.

[009] DD-A-1.561.87 descreve um processo para preparar um catalisador de níquel por precipitação de uma solução concentrada de nitrato de níquel com o uso de carbonato de sódio sobre sílica. A desvantagem da

utilização de uma tal solução concentrada de nitrato de níquel é que ele leva a elevados carregamentos de níquel que limitam a dispersão de metal no catalisador.

[0010] Nitta et al. (Journal of Catalysis 96(1985)429-438) descrevem a preparação de catalisadores de Ni-sílica por precipitação de soluções de nitrato de níquel suspensas em sílica-gel com o uso carbonato de sódio utilizando elevados carregamentos de níquel e também altas temperaturas de precipitação. De novo, os altos carregamentos de níquel usados limitam desvantajosamente a dispersão de metal no catalisador. De novo, as altas temperaturas de precipitação resultam em formação de silicato de níquel que limita a quantidade de níquel no catalisador que pode ser prontamente reduzida.

[0011] Um objetivo da presente invenção é obter um novo catalisador de níquel para a hidrogenação de material graxo insaturado que permite acentuada redução do teor de níquel calculado com base no peso do catalisador revestido, ao mesmo tempo mantendo a mesma atividade com base no peso de catalisador (igual) do catalisador revestido.

[0012] Tem sido verificado que este objetivo pode ser alcançado por um catalisador de níquel preparado por deposição-precipitação de níquel diretamente sobre um suporte de sílica sólida, resultando em um catalisador que apresenta atividade muito maior para a reação de hidrogenação em matérias-primas de material graxo insaturado. Em particular, tem sido verificado que um tal catalisador tem uma atividade mais elevada por equivalente de níquel do que os catalisadores de níquel conhecidos.

[0013] Consequentemente, a presente invenção refere-se a um catalisador que compreende níquel sobre um suporte de sílica sólida sendo que o dito catalisador tem um volume de poro específico (N₂, 2,0-60,0 nm) de pelo menos 0,4 mL/g e tem um pico máximo de RTP na temperatura entre 360°C e 420°C. Sem a intenção de se vincular à teoria, acredita-se que as partículas de

níquel são essencialmente diretamente depositadas sobre a superfície de sílica, isto é, sem nenhuma formação de sais de níquel, tais como silicatos de níquel ou hidrossilicatos de níquel.

[0014] Preferivelmente o catalisador da presente invenção compreende 20-48% em peso, de níquel, preferivelmente 30-45% em peso. Salvo indicação em contrário, os teores de níquel são aqui expressados como níquel metálico com base no peso do catalisador calcinado.

[0015] A vantagem do catalisador da presente invenção é o teor de níquel mais baixo que permite dispersão mais elevada de níquel no catalisador. Em contraste, os catalisadores de níquel conhecidos com teores de níquel mais altos são incapazes de alcançar uma tal alta dispersão de níquel no catalisador. Uma outra vantagem do catalisador é que > 90% em peso, preferivelmente > 95% em peso, mais preferivelmente 96-99% em peso, ainda mais preferivelmente 97-98% em peso do níquel está presente na forma metálica após redução. Esta é muito mais elevada do que nos catalisadores de níquel comerciais nos quais apenas cerca de 70% do níquel está na forma metálica reduzida.

[0016] Para uma boa atividade, o volume de poro específico para o precursor de catalisador não reduzido é pelo menos 0,4 mL/g, preferivelmente pelo menos 0,5 mL/g, mais preferivelmente pelo menos 0,55 mL/g. Salvo se explicitamente indicado ao contrário, todos os volumes de poro específicos aqui expressados são medidos em um QuantachromeTM AutosorbTM 6 por dessorção de N₂ na faixa de poro de 2,0-60,0 nm em amostras que são calcinadas durante 1,5 horas a 375°C.

[0017] O limite superior não é particularmente crítico. Resultados muito bons têm sido alcançados com volumes de poro específicos de até 0,75 mL/g.

[0018] O pico máximo de redução à temperatura programada (RTP) do catalisador da presente invenção está entre 360°C e 420°C. RTP é uma técnica

bem conhecida para a caracterização de catalisadores heterogêneos para encontrar as condições de redução mais eficientes e compreende um precursor de catalisador oxidado que é submetido a um aumento programado de temperatura enquanto que uma mistura gasosa redutora é fluída sobre o precursor de catalisador.

[0019] Um recipiente simples (tipicamente um tubo em U) é cheio com um sólido ou catalisador. Este vaso simples é posicionado dentro de um forno com equipamento de controle de temperatura. Um termopar é posicionado dentro do sólido para medição da temperatura. Para remover o ar presente, o recipiente é cheio com um gás inerte. Controladores de fluxo são usados para adicionar hidrogênio em uma mistura de argônio. A composição da mistura gasosa é medida na saída do recipiente de amostra com detectores apropriados. A amostra dentro do forno é aquecida até um valor predefinido. Se uma redução ocorrer em uma certa temperatura, hidrogênio é consumido o qual é registrado, por exemplo, por detector de condutividade térmica (DCT). Tal sinal de DCT é então convertido em concentração de gás ativo com o uso de uma calibração de teor. Salvo indicação em contrário, na presente descrição e nas reivindicações, o protocolo acima é usado para medir os picos de RTP de materiais calcinados (a 375°C durante 1,5 horas) da presente invenção, com o uso dos seguintes ajustes específicos: concentração de H₂ em Ar: 15%, velocidade de aumento de temperatura: 5°C/min, fluxo de gás: 20 mL/min, e tamanho da amostra: 0,1 grama.

[0020] Figura 1 mostra os perfis de RTP de: (i) um catalisador comercial Nysosel-800 (linha contínua fina), (ii) carbonato de níquel (linhas tracejadas) e (iii) um catalisador da presente invenção com 40% em peso de Ni sobre sílica, com base no peso do catalisador calcinado (linha contínua grossa). Esta figura ilustra espectros de RTP. O pico máximo indica a temperatura que corresponde à taxa de redução máxima. Como mostrado em figura 1, o pico máximo de RTP

para o catalisador da presente invenção (iii) é 390°C, que está a meio trajeto entre o pico máximo de RTP do catalisador coprecipitado típico, por exemplo a amostra comparativa (i) (471°C), e o pico máximo de RTP do carbonato de níquel não suportado (ii) (295°C).

[0021] O catalisador da presente invenção substancialmente não compreende silicato de níquel. Isto é vantajoso porque mais níquel no catalisador está presente na forma ativa.

[0022] Figura 2 mostra uma imagem por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de um catalisador de acordo com a presente invenção que compreende 45% em peso de Ni sobre sílica com base no peso do catalisador calcinado. Esta imagem de MET foi obtida no campo escuro (175.000 ×).

[0023] Opcionalmente o catalisador adicionalmente compreende um promotor de catalisador. Promotores adequados são selecionados do grupo consistindo em metais alcalino-terrosos, manganês e suas combinações. Os metais alcalino-terrosos são do Grupo 2 da tabela periódica e incluem berílio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário e rádio. Preferivelmente o promotor está presente em uma quantidade entre 1% e 10% em peso, mais preferivelmente 1% e 5% em peso. Salvo indicação em contrário, o teor de promotor é aqui expressado como óxido metálico com base no peso do catalisador calcinado. Preferivelmente, o promotor de catalisador é magnésio.

[0024] O catalisador da presente invenção pode ser carregado com uma camada protetora, por exemplo uma substância graxa tal como gordura de soja hidrogenada, gordura de óleo de palma hidrogenada, gordura de óleo de girassol hidrogenada ou suas combinações, que pode servir para evitar a oxidação (de partes do) do catalisador. Um método para aplicar uma substância graxa adequada é em geral conhecido na técnica, e pode ser baseado em WO-A-2004/035204 que é aqui incorporada como referência. Isto por exemplo pode ser feito por mistura de um pó de catalisador (reduzido) no material de

revestimento fundido tal como a gordura fundida) e subsequente solidificação da suspensão resultante para formar flocos ou gotículas de partículas de catalisador revestidas.

[0025] A temperatura de fusão do material protetor com o qual o catalisador é revestido é preferivelmente menor que a temperatura na qual a hidrogenação é realizada, com o propósito de facilitar a dissolução do material protetor no início de um processo de hidrogenação. Em particular, quando o catalisador é usado em um processo em pasta fluida, o revestimento protetor preferivelmente se dissolverá na matéria-prima. Senão, o revestimento pode ser removido do processo, imediatamente antes do uso do catalisador em um processo de hidrogenação. O revestimento pode ser muito adequadamente removido por contato do catalisador com um solvente, tal como uma matéria-prima, preferivelmente em uma temperatura mais alta que o ponto de fusão da gordura de revestimento.

[0026] O catalisador da invenção pode estar na forma de um catalisador suspenso em gotículas, sendo que as gotículas formam uma camada de revestimento protetor eficaz na prevenção da oxidação do catalisador, sendo que a dita camada de revestimento protetor preferivelmente compreende uma substância graxa. Uma gotícula de acordo com a presente invenção tipicamente compreende o catalisador reduzido revestido em uma substância graxa, sendo que a dita gotícula compreende cerca de 9-13% em peso de níquel, calculado como níquel metálico, cerca de 9-26% em peso de SiO₂, opcionalmente cerca de 0,5-1% em peso de um promotor calculado como óxido metálico, e o restante da gotícula é a substância graxa. A distribuição de tamanhos de partícula do catalisador da presente invenção, em particular o diâmetro médio volumar $D(v_{0,5})$, sendo que $D(v_{0,5})$ é o diâmetro no qual 50% da distribuição está acima e 50% está abaixo, está preferivelmente entre 2 μm e 10 μm , mais preferivelmente entre 3 μm e 8 μm e mais preferivelmente entre 4 μm e 6 μm .

$D(v_{0,5})$, como aqui usado, é o valor conforme medido por difração de laser com um sistema Malvern MS 2000 e unidade de amostragem Hydro 2000G, que corresponde a uma faixa de medição de 0,02-2.000 μm com a utilização de “Uso Geral” como o modelo para o cálculo do tamanho de partículas. O $D(v_{0,5})$, como aqui usado, é o diâmetro médio volumar do catalisador reduzido sozinho, isto é, sem uma camada. Alternativamente estas partículas podem ser moldadas (extrusadas, transformadas em tabletes etc.) em partículas maiores, especialmente adequadas para aplicações em leito fixo. Tais aplicações podem incluir, em adição à hidrogenação de materiais graxos insaturados, tais como óleos ou ácidos graxos, e especialmente óleos comestíveis, a desaromatização, a dessulfurização e a hidrogenação de matérias-primas petrolíferas e grupos funcionais tais como grupos aldeídos e nitro. Para matérias-primas que contêm um teor alto de contaminação de enxofre, o catalisador pode ser misturado ou promovido com óxidos de metal que formam sulfetos de metal estáveis conforme descrito em WO-A-2005/028403 e US-A-5.482.616, que são aqui incorporadas como referências. Os óxidos de metal adequados descritos em US-A-5.482.616 incluem óxidos de *inter alia* prata, de lantânio, de antimônio, de níquel, de bismuto, de cádmio, de chumbo, de estanho, de vanádio, de cálcio, de estrôncio, de bário, de cobalto, de cobre, de tungstênio, de zinco, de molibdênio, de manganês e de ferro. Preferivelmente o óxido de metal é óxido de zinco.

[0027] A área superficial de níquel do catalisador (em forma ativa) terá preferivelmente capacidade de adsorção de hidrogênio (CAH) variando de 50-90 mL de H_2/g de Ni. A área superficial de níquel conforme aqui usada é o valor que pode ser determinado como segue. Dessorção de hidrogênio é realizada em uma amostra de 0,1 g em um analisador de quimiossorção Micromeritics AutoChem 2920, após redução *in situ* com hidrogênio (50 mL/min) durante 2 horas a 400°C. Após a redução *in situ*, a amostra é esfriada para -75°C com nitrogênio líquido. Subsequentemente, a capacidade de adsorção de hidrogênio

(CAH) da amostra é determinada pela medição da quantidade de hidrogênio que desorve durante o aquecimento em um fluxo de argônio (20 mL/min) de -75°C para 700°C .

[0028] A área superficial BET está tipicamente entre 160 e 300 m^2/g , preferivelmente entre 180 e 280 m^2/g , e mais preferivelmente entre 200 e 280 m^2/g . A área superficial BET como aqui usada é o valor que pode ser medido pela determinação da quantidade de nitrogênio adsorvida a 77 K e P/P_0 de aproximadamente 0,3 e assumindo uma área seccional transversal de nitrogênio de 0,162 nm^2 , após a degaseificação da amostra de catalisador a 180°C .

[0029] Em uma modalidade preferida, o catalisador é preparado a partir de um precursor de catalisador por deposição-precipitação. Um processo de deposição-precipitação de acordo com o processo da presente invenção, níquel é precipitado sobre um suporte de sílica sólida que é suspenso no vaso do reator. Em um tal processo, uma fonte de níquel pode ser misturada em um líquido (por exemplo água ou uma solução aquosa) no qual o suporte em pasta fluida é suspenso, para formar um precipitado (um precursor de catalisador), compreendendo todos os ditos componentes, pela adição de um agente de precipitação, tal como um composto alcalino em algum estágio. Figura 3 ilustra o processo de deposição-precipitação da presente invenção.

[0030] Opcionalmente um ou mais promotores de catalisador são precipitados juntos com níquel (isto é, sem formação de precipitados intermediários de apenas um ou alguns dos componentes) sobre o suporte de sílica sólida que é suspenso no vaso do reator.

[0031] As fontes de níquel adequadas incluem sais de metal como os nitratos, acetatos, sulfatos, cloretos, etc., mais preferivelmente cloretos. Preferivelmente a fonte de metal é uma solução de quaisquer destes metais.

[0032] As fontes de sílica sólida incluem sílica precipitada e terra diatomácea (kieselguhr). Preferivelmente a fonte de sílica é uma suspensão de

quaisquer destes componentes. As fontes de sílica adequadas a serem usadas são elevadamente porosas e têm um volume de poro específico de cerca de 0,4-2 mL/g, preferivelmente de cerca de 1,6-1,8 mL/g.

[0033] As fontes de promotor de catalisador adequadas são sais de metal, tais como os nitratos, acetatos, sulfatos, cloretos, ou suas combinações.

[0034] Os agentes de precipitação adequados para iniciar a precipitação incluem compostos alcalinos, por exemplo um carbonato de metal alcalino (como Na_2CO_3) ou um hidróxido de metal alcalino (como NaOH).

[0035] Uma vantagem da metodologia de deposição acima é que ela pode ser realizada em uma única etapa de deposição-precipitação.

[0036] Resultados muito bons têm sido alcançados com um processo no qual a deposição-precipitação é realizada em um pH entre 7,0 e 8,0 (conforme medido na temperatura de precipitação). Tem sido verificado que sob estas condições uma precipitação muito eficiente, em geral substancialmente completa de níquel e opcionalmente um ou mais promotores de catalisador, pode ser realizada, em particular em temperaturas de precipitação de $< 70^\circ\text{C}$, preferivelmente $< 65^\circ\text{C}$ e mais preferivelmente $\leq 60^\circ\text{C}$. As temperaturas mais baixas são preferidas, porque foi verificado que a reação entre níquel e o suporte é suprimida em temperatura mais baixa.

[0037] Após a reação de precipitação, o precursor de catalisador é trazido para uma temperatura de $\leq 50^\circ\text{C}$, opcionalmente por esfriamento. Preferivelmente a temperatura do precursor de catalisador é abaixada para a temperatura ambiente. Opcionalmente, o precursor de catalisador é envelhecido antes de ser trazido para a temperatura $\leq 50^\circ\text{C}$. O tempo de envelhecimento máximo é dependente da temperatura de envelhecimento e preferivelmente segue a expressão $\tau << 10030 \times e^{(-0,135 \times \xi)}$, na qual τ é o tempo de envelhecimento em horas e ξ é a temperatura de envelhecimento em $^\circ\text{C}$. A relação também é mostrada em figura 4. Como pode ser visto a partir da figura 4, temperaturas de

envelhecimento mais altas resultam em tempos de envelhecimento mais curtos.

[0038] O precursor de catalisador pode ser depois isolado, por exemplo por filtração, da solução líquida e seco. Preferivelmente o precursor de catalisador pode ser calcinado antes de ser reduzido. O catalisador pode ser muito adequadamente ativado por redução com hidrogênio, por exemplo em uma temperatura entre 350°C e 450°C, por exemplo durante 1-5 horas.

[0039] A vantagem da deposição-precipitação de níquel sobre um suporte de sílica sólida de acordo com a presente invenção é que ela permite a seleção de um suporte de sílica adequado e a otimização da estrutura de poro e a distribuição de tamanhos de partícula. Uma outra vantagem é que carregamentos mais baixos de Ni podem ser usados, tipicamente de cerca de 20-48% em peso, de níquel, preferivelmente cerca de 30-45% em peso, calculado como níquel metálico com base no peso do catalisador calcinado. Isto permite dispersão de Ni mais alta sobre o catalisador. Ademais, menos silicato de níquel é formado, o que permite que temperaturas de redução mais baixas sejam usadas resultando em uma dispersão de Ni mais elevada sobre o catalisador. Como um resultado do mínimo de interação de suporte de metal que é necessário para estabilizar as partículas de níquel e prevenir a perda de dispersão durante a redução, é feito uso máximo de todo o níquel ativo pela evitação da perda em uma fase de suporte de níquel irreduzível.

[0040] Acredita-se que o níquel presente no precursor de catalisador está na forma de carbonato de níquel. O precursor de catalisador preparado no processo de deposição-precipitação da presente invenção, entretanto, é muito sensível e é suscetível à perda de algumas de suas propriedades vantajosas por reação adicional do níquel com o suporte. Verificou-se que isto pode ser mantido se a pasta fluida de precipitação for esfriada para a temperatura ambiente diretamente após o término da precipitação.

[0041] Verificou-se também que a remoção substancial de sódio, por

exemplo em um nível menor que 0,1% em peso do precursor de catalisador, antes da secagem, leva a uma redução da reação adicional de níquel com o suporte, o que é muito desejável.

[0042] Verificou-se que durante a precipitação do precursor de catalisador, a influência sobre o volume de poro do suporte de sílica é limitada, a saber a mudança em volume de poro específico (mL/g) da sílica original em comparação com o produto precipitado após a precipitação de acordo com a invenção é menor que com os processos de precipitação convencionais, tais como processos que compreendem uma etapa de envelhecimento, conforme ilustrado nos exemplos a seguir.

[0043] De acordo com a invenção, o níquel pode ser precipitado sobre um suporte de sílica sólida que é suspenso no vaso do reator, sendo que uma fonte de níquel pode ser misturada em um líquido (por exemplo água ou uma solução aquosa) no qual o suporte é suspenso, para formar um precipitado (um precursor de catalisador), que compreende todos os ditos componentes, pela adição de um agente de precipitação, tal como um composto alcalino em algum estágio.

[0044] Após a reação de precipitação, o precursor de catalisador também é trazido para uma temperatura de $\leq 50^{\circ}\text{C}$, opcionalmente por esfriamento. Preferivelmente a temperatura do precursor de catalisador é abaixada para a temperatura ambiente.

[0045] Opcionalmente, o precursor de catalisador também é envelhecido antes de trazer a temperatura para $\leq 50^{\circ}\text{C}$ como previamente discutido.

[0046] A vantagem deste processo da presente invenção é que ele permite a manutenção dos grandes poros de sílica do suporte e substancialmente previne a formação de poros pequenos de silicato de níquel no precursor de catalisador. Preferivelmente, a estrutura de poro do suporte de

sílica sólida é substancialmente mantida e o decréscimo do volume de poro é limitado. Tipicamente o decréscimo de volume de poro específico é menor que 80%, preferivelmente menor que 75%.

[0047] Um catalisador de acordo com a presente invenção pode ser usado para a hidrogenação de material graxo insaturado.

[0048] Consequentemente em uma modalidade preferida, o catalisador da presente invenção pode ser usado em um processo para hidrogenar um material graxo insaturado, sendo que o dito material graxo insaturado é contactado com hidrogênio na presença do catalisador.

[0049] O catalisador é preferivelmente transformado em pasta fluida com o material graxo insaturado e após a hidrogenação ter sido completada, é removido por filtração. Também é possível usar um leito fixo ou reator de circuito contendo o catalisador em forma fixa.

[0050] Uma vantagem importante de um processo de hidrogenação de acordo com a presente invenção é a quantidade reduzida de níquel no catalisador necessária para hidrogenar o material graxo insaturado. Isto proporciona uma significativa redução de custos.

[0051] A presente invenção agora será ilustrada pelos seguintes exemplos. O exemplo 1 é um catalisador de níquel de referência. Os exemplos 2 e 3 são catalisadores de níquel de acordo com a presente invenção. O exemplo 4 é um catalisador de referência que é envelhecido em uma temperatura muito alta, e como um resultado tem um pico máximo de RTP em uma temperatura muito elevada.

[0052] Exemplo 1 (Referência): Catalisador de níquel: 59,1% em peso de Ni sobre sílica

[0053] 1.000 mL de uma solução de cloreto de níquel (95 g/L de níquel) e cloreto de magnésio (7,4 g de magnésio por litro) em água e 1.000 mL de uma solução de metassilicato de sódio (47,6 g/L de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e carbonato de

sódio (209 g por litro) foram simultaneamente e na mesma vazão bombeados para dentro de um vaso de precipitação de 4 litros bem agitado em uma temperatura de 90°C. O volume inicial da água no vaso de precipitação é 1.725 mL e continha 75 mL de solução de aluminato de sódio (50,9 g/L de Al_2O_3). O pH da pasta fluida foi 7,5 e após cerca de 1 hora a precipitação foi completada.

[0054] Após a lavagem do precipitado com aproximadamente 30 litros de água, o precursor do catalisador formado foi filtrado e seco em um forno a 110°C. O catalisador foi ativado a 400°C com hidrogênio. O pico máximo de RTP e o volume de poro específico determinados (com base no precursor calcinado) foram 471°C e 0,48 mL/g, respectivamente.

[0055] O teor de níquel do catalisador reduzido foi 70,7% em peso, com base no peso do catalisador; a quantidade de níquel reduzido foi 49,3% em peso; e a quantidade de níquel presente em forma metálica foi 69,7% em peso.

[0056] Exemplo 2: 40% em peso Ni sobre sílica

[0057] 1.000 mL de uma solução de cloreto de níquel (81,6 g/L de níquel) em água e 848 mL de solução de carbonato de sódio (220 g/L) foram simultaneamente bombeados para dentro de um vaso de precipitação de 4 litros bem agitado em uma temperatura de 60°C. O volume inicial da água no vaso de precipitação foi 2.000 mL e continha 100 gramas de pó de sílica elevadamente porosa, tendo um volume de poro específico de 1,72 mL/g, uma área superficial de 271 m²/g e um pico de poro a 25,4 nm. O pH da pasta fluida foi 7,5. Após cerca de 1 hora a precipitação foi completada.

[0058] Após a lavagem do precipitado com aproximadamente 30 litros de água fria, o precursor do catalisador formado foi filtrado e seco em um forno a 110°C. O catalisador foi ativado a 400°C com hidrogênio. O pico máximo de RTP e o volume de poro específico determinados (com base no precursor calcinado) foram 385°C e 0,52 mL/g, respectivamente.

[0059] Exemplo 3: (37,5% em peso Ni sobre sílica)

[0060] 1.000 mL de uma solução de cloreto de níquel (71,7 g/L de níquel) em água e 750 mL de solução de carbonato de sódio (220 g/L) foram simultaneamente bombeados para dentro de um vaso de precipitação de 4 litros bem agitado em uma temperatura de 60°C. O volume inicial da água no vaso de precipitação foi 2.000 mL e continha 100 gramas de pó de sílica elevadamente porosa tendo um volume de poro específico de 1,72 mL/g. O pH da pasta fluida foi 7,5 e após cerca de 1 hora a precipitação foi completada.

[0061] Após a lavagem do precipitado com aproximadamente 30 litros de água fria, o precursor do catalisador formado foi filtrado e seco em um forno a 110°C. O catalisador foi ativado a 400°C com hidrogênio. O pico máximo de RTP e o volume de poro específico determinados (com base no precursor calcinado) foram 395°C e 0,57 mL/g, respectivamente.

[0062] O teor de níquel do catalisador reduzido foi 43,2% em peso, com base no peso do catalisador; a quantidade de níquel reduzido foi 42,3% em peso; e a quantidade de níquel presente em forma metálica foi 97,9% em peso.

[0063] Exemplo 4 (Referência): 37,5% em peso Ni sobre sílica, com etapa de envelhecimento a 60°C

[0064] 1.000 mL de uma solução de cloreto de níquel (71,7 g/L de níquel) em água e 750 mL de solução de carbonato de sódio (220 g/L) foram simultaneamente bombeados para dentro de um vaso de precipitação de 4 litros bem agitado em uma temperatura de 60°C. O volume inicial da água no vaso de precipitação foi 2.000 mL e continha 100 gramas de pó de sílica elevadamente porosa tendo um volume de poro específico de 1,72 mL/g. O pH da pasta fluida foi 7,5 e após cerca de 1 hora a precipitação foi completada. Após a precipitação, a pasta fluida foi mantida em uma temperatura de retenção de 60°C durante 4 horas (envelhecimento) e então foi lavada com aproximadamente 30 litros de água fria. O precursor do catalisador formado foi filtrado e seco em um forno a 110°C. O catalisador foi ativado a 400°C com hidrogênio.

[0065] O teor de níquel do catalisador reduzido foi 40,5% em peso, com base no peso do catalisador; a quantidade de níquel reduzido foi 29,7% em peso; e a quantidade de níquel presente em forma metálica foi 73,3% em peso.

[0066] É mostrada abaixo na tabela 1 uma comparação de um catalisador de níquel preparado sem etapa de envelhecimento (exemplo 3, sem temperatura de armazenamento), e com uma etapa de envelhecimento (Exemplo 4, temperatura de armazenamento de 60°C). Valores VI-70 foram medidos. VI-70 é o tempo que é necessário para alcançar um valor de iodo (VI) de 70 com o uso do teste de atividade explicado abaixo.

Tabela 1: 37,5% em peso de Ni sobre sílica, temperatura de precipitação de 60°C

Ex em plo nº	Temperatura de armazenam ento (°C)	Tempo de armazenam ento (h)	Pico de RTP (°C)	Volume de poro específico - N ₂ (mL/g)	Diâmetro médio de poro (nm)	Área superficial BET (m ² /g)	Tempo para VI- 70 (min)
3	n.a.	-	395	0.57	9,2	248	27,5
4	60	4	460	0.3	3,5	345	*

* VI-70 não foi alcançado dentro de um tempo aceitável. Após o tempo de hidrogenação de 60 min, o VI (valor de iodo) havia caído para apenas 100.

TESTE DE ATIVIDADE DO CATALISADOR:

[0067] A atividade para hidrogenação de óleo de soja, uma das características essenciais do catalisador a ser usado na presente invenção, é determinada como segue:

[0068] Em um autoclave de 1 litro com um agitador de eixo oco (Dispersie MaxTM) e velocidade de agitação de 2.000 rpm, a atividade é determinada por hidrogenação de 500 g de óleo de soja que tem um valor de iodo de 128 a 204°C a uma pressão de hidrogênio a de 70 kPa com uma quantidade de catalisador correspondendo a 0,0035% em peso de níquel. O óleo é hidrogenado para um valor de iodo (VI) de 70.

[0069] O tempo para VI-70 com o uso dos catalisadores de exemplos 2

a 4 é comparado com aquele do catalisador de referência (exemplo 1) sob as mesmas condições, como mostradas em tabela 2. A atividade é expressa como o tempo (min) necessário para alcançar um VI de 70.

[0070] Como pode ser visto a partir dos resultados abaixo, os catalisadores da presente invenção (exemplos 2 e 3) são mais eficazes na hidrogenação do óleo de soja. O catalisador que corresponde ao exemplo 4 não tem um pico de RTP conforme necessário pela presente. Envelhecimento adicional a 60°C durante 4 horas tem um efeito negativo sobre o desempenho do catalisador e resultou em uma área superficial muito mais alta e um volume de poro específico mais baixo do catalisador. Sem a intenção de se vincular à teoria, acredita-se que isto é causado por muita interação entre níquel e sílica.

[0071] Preferivelmente, a atividade do catalisador da invenção deve ser tal que o tempo para VI-70 seja menor que 35 min, mais preferivelmente menor que 32 min.

Tabela 2:

Exemplo de catalisador	Tempo para VI-70 (min)	Atividade (%) versus Exemplo 1 (referência)
Exemplo 1 (referência)	48,1	100
Exemplo 2	31,9	151
Exemplo 3	27,1	179
Exemplo 4 (referência)	*	*

* VI-70 não foi alcançado dentro de um tempo aceitável. Após o tempo de hidrogenação de 60 min, o VI (valor de iodo) havia caído para apenas 100.

[0072] Com outras matérias-primas, foram verificadas atividades similares ou mais altas.

REIVINDICAÇÕES

1. CATALISADOR, caracterizado por compreender níquel sobre um suporte de sílica sólida, sendo que o dito catalisador tem um volume de poro específico de pelo menos 0,4 mL/g, um pico máximo de RTP dentro da faixa de 360-420°C, e o dito catalisador compreende 20-48% em peso, de níquel, preferivelmente 30-45% em peso, calculado como níquel metálico no peso do catalisador calcinado.

2. CATALISADOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por 96-99% em peso do níquel estar presente na forma metálica.

3. CATALISADOR, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo dito catalisador ter uma área superficial BET entre 160 e 300 m²/g, entre 180 e 280 m²/g, e entre 200 e 280 m²/g.

4. CATALISADOR, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por resultar em um VI-70 em menos que 35 minutos.

5. CATALISADOR, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo dito catalisador estar na forma de um catalisador moldado, preferencialmente um extrusado ou um tablete.

6. CATALISADOR, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo níquel ser de uma solução precursora de carbonato de níquel.

7. GOTÍCULA, caracterizada por compreender o catalisador reduzido, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, revestido em uma substância graxa, sendo que a dita gotícula compreende 9-13% em peso de níquel, calculado como níquel metálico, 9-26% em peso de SiO₂ e o restante da gotícula é a substância graxa.

8. PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por:

- uma fonte de níquel e um suporte de sílica sólida serem

misturados em uma solução líquida e o níquel ser depositado por precipitação sobre o suporte de sílica sólida para formar um precursor de catalisador em uma temperatura de precipitação de $< 70^{\circ}\text{C}$, $< 65^{\circ}\text{C}$ e $\leq 60^{\circ}\text{C}$,

- o precursor de catalisador opcionalmente ser envelhecido antes de ser trazido para a temperatura $\leq 50^{\circ}\text{C}$ de acordo com a expressão $\tau < 10030 \times e^{(-0,135 \times \xi)}$, na qual τ é o tempo de envelhecimento em hora e ξ é a temperatura de envelhecimento em $^{\circ}\text{C}$;

- o precursor de catalisador ser trazido para uma temperatura de $\leq 50^{\circ}\text{C}$, por esfriamento,

- o precursor de catalisador ser isolado da solução, e

- o precursor de catalisador ser ativado para formar o catalisador, e

em que a estrutura de poro do suporte de sílica sólida é mantida, conforme refletido pela diminuição do volume de poro (em mL/g) do suporte de sílica para o precursor de catalisador, que é menor que 80%, menor que 75%.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela precipitação ser realizada em um pH entre 7,0 a 8,0.

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 9, caracterizado pelo precursor de catalisador ser ativado por redução com hidrogênio em uma temperatura entre 350°C a 450°C , e o precursor de catalisador ser calcinado antes de ser reduzido.

11. PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO DE UM MATERIAL GRAXO insaturado, preferivelmente um óleo ou um ácido graxo, caracterizado por dito material graxo insaturado ser contactado com hidrogênio na presença do catalisador, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

12. USO DE UM CATALISADOR, como definido em qualquer

uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por ser como um catalisador em um processo de leito fixo selecionado do grupo consistindo em desaromatização, dessulfurização e hidrogenação de matérias-primas petroquímicas e grupos funcionais que incluem grupos aldeídos e nitro.

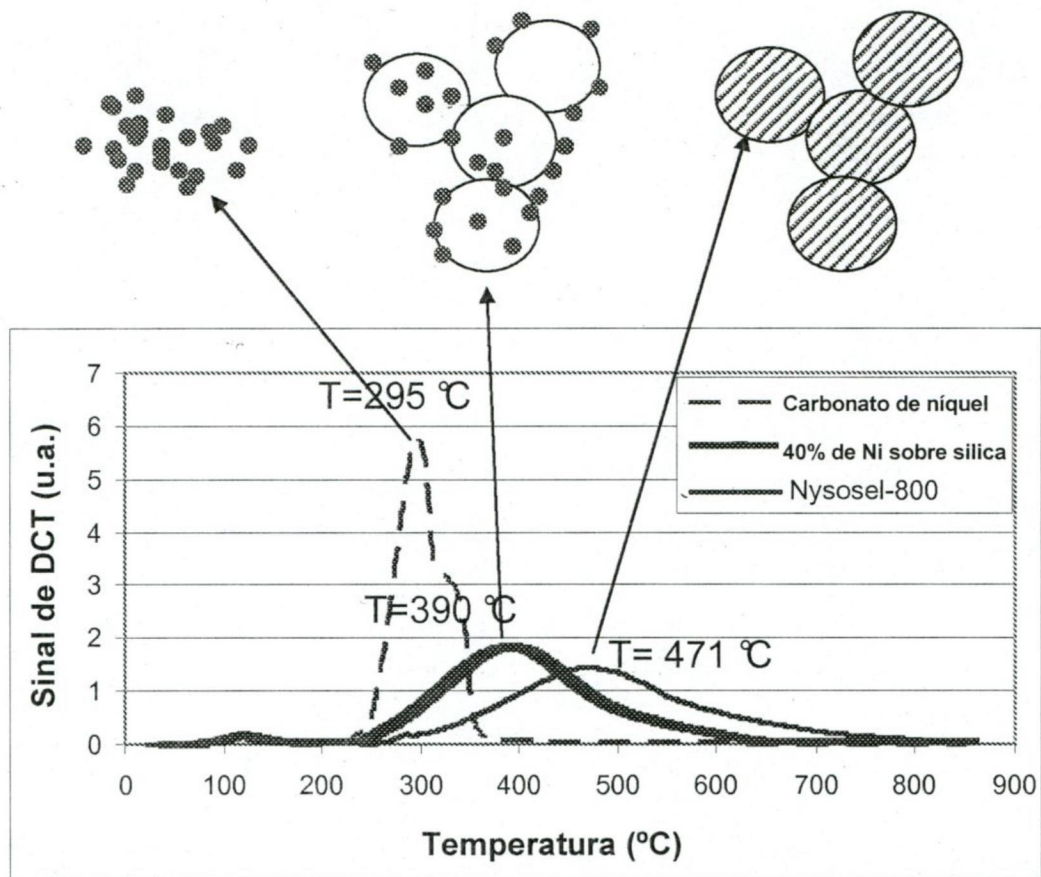


Figura 1

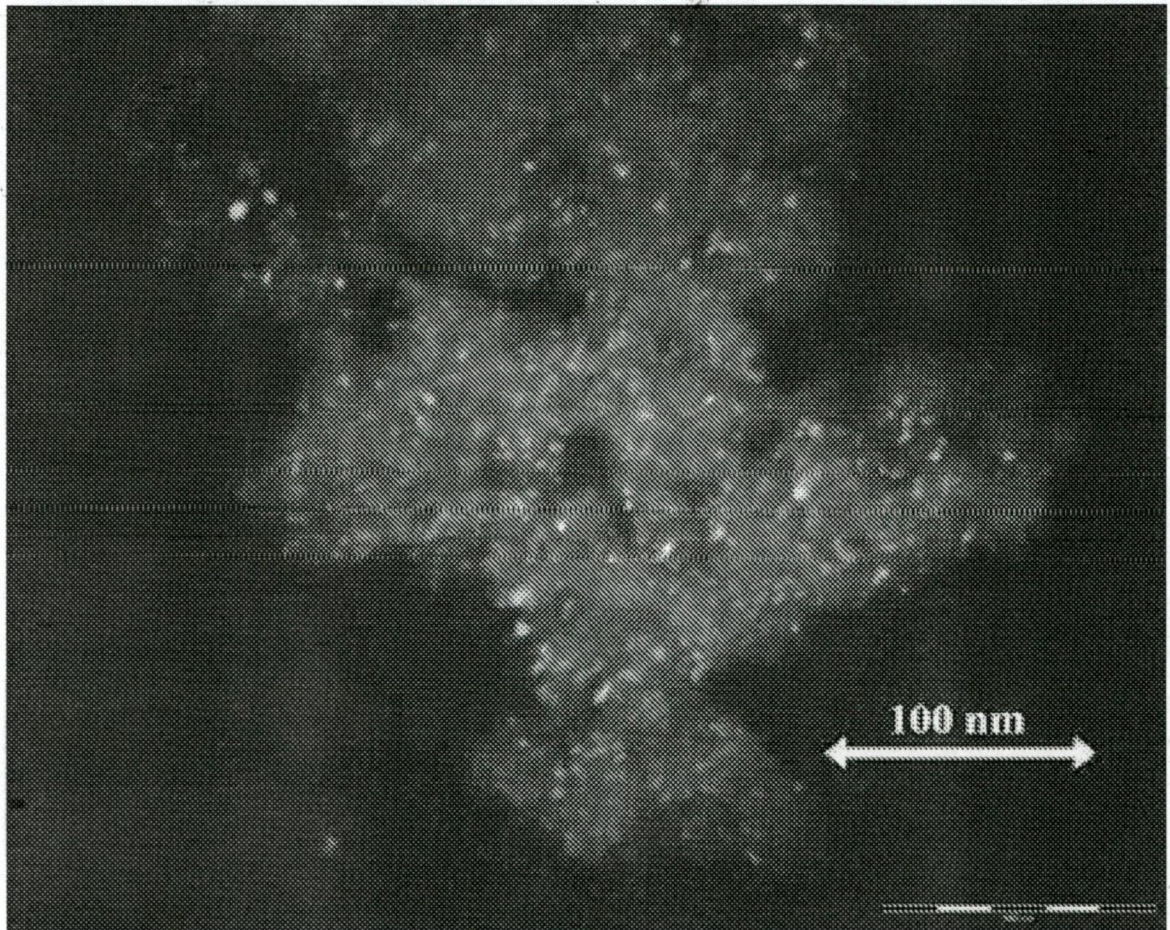


Figura 2

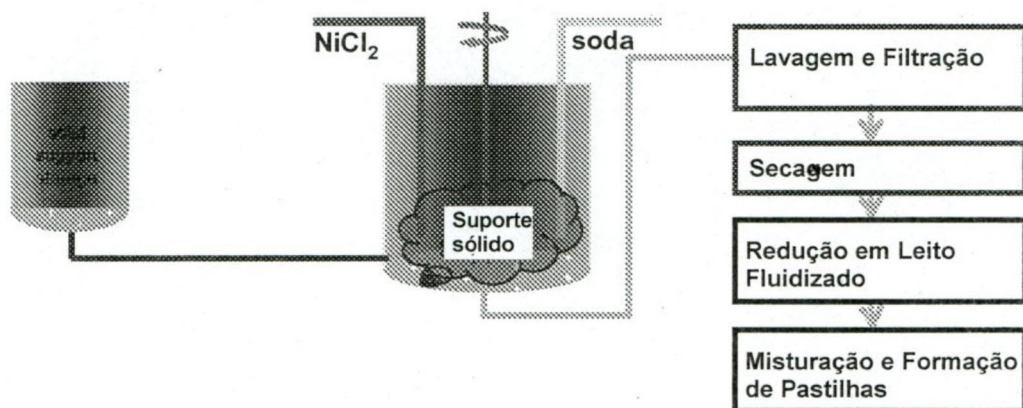


Figura 3

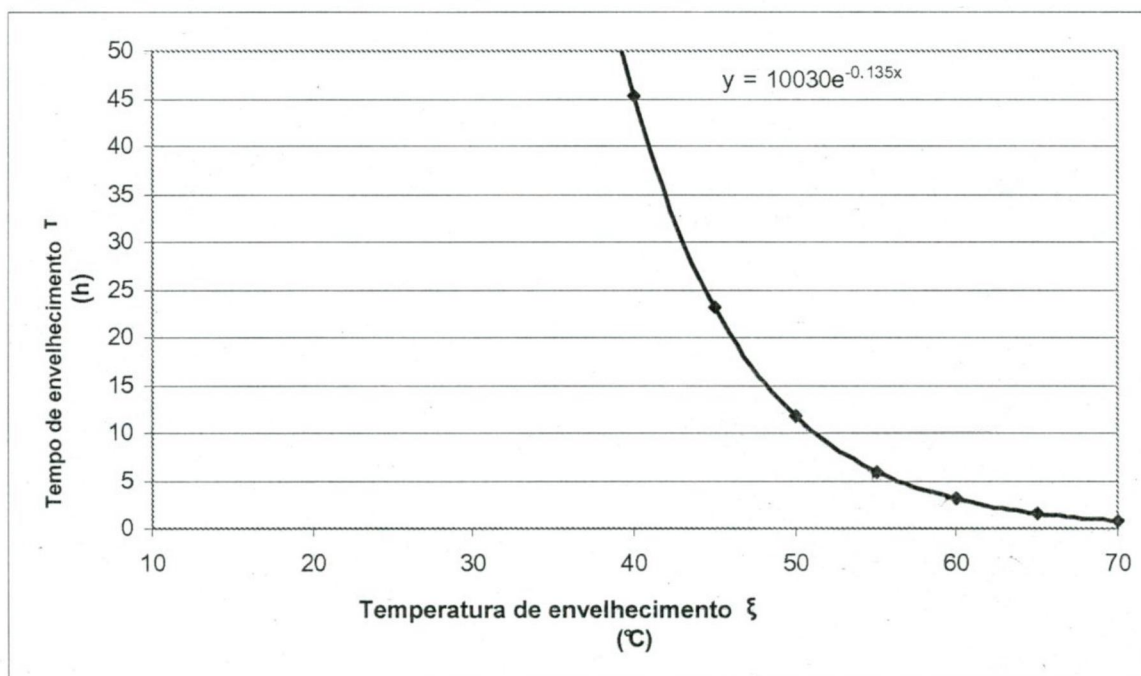


Figura 4