



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

(11) PI 1013354-2 B1

(22) Data do Depósito: 23/02/2010

(45) Data de Concessão: 17/07/2018



(54) Título: PROCESSOS PARA PREPARAR UM PRECURSOR DE CATALISADOR E UM CATALISADOR, PROCESSO DE SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS, PRODUTOS, E, PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO

(51) Int.Cl.: B01J 37/02; B01J 37/08; B01J 37/18; C07C 1/04; C07C 5/02; C10G 2/00; C07C 5/05; B01J 23/89; B01J 23/75; B01J 23/755

(30) Prioridade Unionista: 26/02/2009 ZA 2009/01400, 26/02/2009 US 61/155781

(73) Titular(es): SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED

(72) Inventor(es): ROBERT JOHAN ANDREAS MARIA TERORDE; LUCAS LAURENTIUS KRAMER

“PROCESSOS PARA PREPARAR UM PRECURSOR DE CATALISADOR E UM CATALISADOR, PROCESSO DE SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS, PRODUTOS, E, PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] Esta invenção refere-se a catalisadores. Ela refere-se especialmente a um processo para preparar um precursor de catalisador, e a um processo para preparar um catalisador que pode ser usado, por exemplo, na síntese de hidrocarbonetos (incluindo Fischer-Tropsch (FT)) e reações de hidrogenação.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

[0002] A preparação de precursores de catalisador através da impregnação de metal sobre suportes de catalisador utilizando-se várias técnicas de impregnação, é bem conhecida por aqueles adestrados na técnica. Os suportes impregnados assim obtidos são então usualmente submetidos à secagem e calcinação para a produção de precursores de catalisador, e os precursores são então submetidos à redução para produzir, finalmente, um catalisador.

[0003] Especialmente, os solicitantes estão cientes de que, conforme descrito na EP 0736326 B1, os catalisadores da síntese Fischer-Tropsch com base em alumina impregnada por cobalto podem, por exemplo, ser sintetizados por intermédio de uma impregnação em fase em suspensão aquosa de um sal de cobalto, por exemplo, hexahidrato de nitrato de cobalto, sobre um suporte de alumina, juntamente com a secagem do suporte impregnado, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado do suporte impregnado resultante, para obter-se um precursor de catalisador, e então, a redução do precursor para obter-se catalisadores da síntese Fischer-Tropsch. Os catalisadores contêm cobalto dispersado sobre o suporte. Cargas de cobalto suficientemente elevadas para produzirem um grau elevado desejado de atividade catalítica podem ser facilmente obtidas por meio da impregnação do sal de cobalto, repetindo-se, se necessário, a etapa de impregnação do sal de cobalto.

[0004] Tem sido relatado que o uso de compostos de metal orgânicos ou aditivos orgânicos durante a impregnação poderiam ajudar a aumentar a atividade catalítica de catalisadores metálicos suportados. Por exemplo, a US 5856260 ensina que a

utilização de misturas de polióis e sais metálicos durante a impregnação resulta em um desempenho catalítico melhorado.

[0005] Van de Loosdrecht et al. (Applied Catalysis A: General, Volume 150, Número 2, 13 março 1997, pp 365 -376 (12)) relata que a preparação de catalisadores com cargas baixas de cobalto (2,5% de Co) através de impregnação utilizando Co-EDTA (ácido etilenodiamina tetracético) ou citrato de amônio cobalto, resultou inicialmente na formação de partículas muito pequenas de óxido de cobalto. Estas partículas pequenas de óxido de cobalto reagiram durante o tratamento térmico em um fluxo de gás redutor com o suporte de alumina para formar aluminato de cobalto, que era inativo na síntese Fischer-Tropsch. Catalisadores com uma carga alta (5% de Co) preparados por um processo de impregnação em duas etapas utilizando um citrato de amônio e cobalto em ambas as etapas resultou em um tamanho de partícula maior de óxido de cobalto e uma capacidade de redução maior, culminando em uma atividade razoável, mas ainda menor, em comparação com um catalisador de referência preparado a partir da impregnação somente com nitrato de cobalto e tendo uma carga semelhante de cobalto.

[0006] O uso de compostos de impregnação orgânicos tende a resultar em cargas baixas de metal devido à solubilidade limitada e à viscosidade elevada da solução de impregnação. Por muitas reações catalíticas, a carga baixa de metal não produz uma atividade suficientemente elevada, devido, entre outras razões, à baixa capacidade de redução desses catalisadores.

[0007] Kraum and Baem ((Applied Catalysis A: General, 186 (1999) 189 -200) descreve estudos de desempenho de catalisadores suportados por titânia contendo 12% de cobalto, preparados por impregnações múltiplas com vários compostos de cobalto orgânicos, incluindo acetil acetato de cobalto (III), acetato de cobalto, oxalato de cobalto e cobalto-EDTA. As implicações múltiplas foram executadas para cada catalisador específico utilizando somente um só composto de cobalto. Neste estudo, cargas suficientemente elevadas de metal foram conseguidas somente através da execução de ciclos, dessa forma compensando a baixa solubilidade dos compostos de cobalto orgânicos. No entanto, a necessidade de se utilizar ciclos

múltiplos de impregnação para a preparação de um catalisador pode ser não atraente economicamente.

[0008] A US 6822008 B2 ensina o uso de dois precursores diferentes de metal carregados separadamente sobre um suporte adequado, de tal forma que a primeira porção carregada de metal é reduzida mais facilmente do que a segunda porção carregada. Por exemplo, primeiramente o hexaidrato de nitrato de cobalto é carregado sobre o suporte, onde posteriormente é carregado o acetato de cobalto. O segundo precursor de cobalto pode então ser um sal de cobalto orgânico, como o acetato de cobalto. No entanto, a US 6822008 B2 não demonstra um aumento na dispersão de cobalto ou um aumento na atividade da síntese FT.

[0009] É, portanto, um objetivo da invenção atual apresentar um precursor de catalisador e/ou um catalisador com o qual algumas das desvantagens descritas acima são superadas ou pelo menos reduzidas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0010] Assim sendo de acordo com um primeiro aspecto da invenção, é apresentado um processo para preparar um precursor de catalisador, cujo processo inclui,

em uma primeira etapa de preparação, a impregnação de um suporte de catalisador particulado com um composto de metal orgânico em um líquido carreador, onde o metal do composto de metal orgânico é um componente de catalisador ativo, para formar um intermediário impregnado, e a calcinação do intermediário impregnado para obter-se um intermediário calcinado; e

posteriormente, em uma segunda etapa de preparação, a impregnação do intermediário calcinado da primeira etapa de preparação, com um sal de metal inorgânico em um líquido carreador, onde o metal do sal inorgânico é um componente de catalisador ativo, para obter-se um suporte impregnado, e a calcinação do suporte impregnado, para obter-se o precursor do catalisador.

[0011] Em uma realização preferida da invenção, o intermediário impregnado da primeira etapa de preparação é pelo menos parcialmente seco antes da calcinação do mesmo. De preferência, o suporte impregnado da segunda etapa de preparação

é, ele também, pelo menos parcialmente seco antes da calcinação do mesmo. Será visto que a secagem parcial usualmente acontecerá onde a impregnação é uma impregnação de fase em suspensão.

[0012] "Componente de catalisador ativo" significa que o metal do componente de metal orgânico e aquele composto de metal inorgânico são tais que eles catalisam ativamente reações químicas onde um catalisador eventual obtido a partir do precursor de catalisador é utilizado como um catalisador. Assim sendo, é eliminada a impregnação com compostos que não catalisam ativamente eventualmente essas reações químicas. Exemplos desses compostos excluídos são compostos de sílica, os quais, se utilizados, serviriam para modificar o suporte, ao invés de catalisar ativamente a reação química onde é utilizado o catalisador eventual como um catalisador.

[0013] A invenção, assim sendo, é caracterizada pelo fato da integração ser estritamente executada utilizando-se a seqüência de primeiramente usar-se a impregnação do composto de metal orgânico, e posteriormente, depois da calcinação do intermediário impregnado, a impregnação com o sal metálico inorgânico. De preferência, nenhum dos sais metálicos inorgânicos usados na segunda etapa de preparação está presente durante a primeira etapa de impregnação. De preferência, nenhum dos compostos de metal orgânicos da primeira etapa de preparação está presente durante a segunda etapa de preparação.

[0014] A invenção atual, portanto, apresenta um processo para preparar um precursor de catalisador com base em metal, de preferência cobalto, a partir do qual é obtido um catalisador que poderia ter uma atividade aumentada. Com surpresa, verificou-se que depois de ter sido executada uma etapa inicial ou uma etapa primeira de preparação envolvendo uma impregnação utilizando-se um composto de metal orgânico, como citrato de amônio e cobalto, se em uma segunda ou etapa seguinte de preparação o cobalto é impregnado utilizando-se um sal de metal inorgânico como nitrato de cobalto, usualmente é obtida uma dispersão de cobalto e ao mesmo tempo, pode ser obtida uma alta carga de metal, por exemplo, cobalto,

usualmente com uma atividade catalítica aumentada, em comparação com a forma standard de preparação desses catalisadores utilizando-se somente sais de cobalto inorgânicos em duas etapas seqüenciais de impregnação. Esta atividade catalítica aumentada é obtida com uma carga de metal, por exemplo, cobalto, que é semelhante, ou mesmo menor do que, a de catalisadores preparados utilizando-se a forma standard de impregnação com sais metálicos inorgânicos em duas etapas seqüenciais de impregnação. Como o intermediário obtido depois da primeira etapa de preparação ou impregnação contém somente um composto de metal orgânico e não o nitrato usual, a decomposição exotérmica deste composto pode ser muito bem controlada.

[0015] Acredita-se que a atividade catalítica aumentada é devida ao fato de que depois da primeira impregnação com o precursor de metal orgânico, usualmente é obtida uma dispersão com o alto teor de metal, por exemplo, cobalto, com uma capacidade de redução limitada, enquanto que depois da segunda impregnação com o sal de metal inorgânico, surpreendentemente, é mantida a dispersão elevada, mas a capacidade de redução e a carga de metal são aumentadas, resultando em um catalisador com uma dispersão melhor e carga e capacidade de redução semelhantes, em comparação com catalisadores preparados utilizando-se a forma standard de integração com sais de cobalto inorgânicos em duas etapas seqüenciais de impregnação. Acredita-se portanto que a dispersão com carga maior de metal, por exemplo, de cobalto, tendo a carga de metal e a capacidade de redução corretas, resultou em uma atividade catalítica aumentada.

[0016] Nesta especificação, o termo "composto de metal orgânico" significa um composto onde pelo menos um átomo de metal é associado com pelo menos um grupo orgânico por intermédio de uma ligação, por exemplo, por intermédio de uma ligação covalente, uma coordenação entre metal e ligando, ou uma interação inorgânica. De preferência, o átomo de metal é associado com pelo menos um átomo diferente de carbono pelo menos de um grupo orgânico, especialmente um átomo de oxigênio de grupo orgânico. O composto de metal orgânico poderá também incluir um ou mais grupos inorgânicos ligados no metal. De preferência, um

ou mais grupos inorgânicos são grupos catiônicos.

[0017] Nesta especificação, o termo “sal de metal inorgânico” significa um sal onde pelo menos um átomo de metal é associado somente com um ou mais grupos inorgânicos, cuja associação é através de uma ligação, por exemplo, por intermédio de uma ligação covalente, uma coordenação metal-com-ligando ou uma interação iônica.

[0018] O processo poderá incluir, na primeira etapa de preparação, a repetição pelo menos uma vez da impregnação com o composto de metal orgânico. De preferência, pelo menos a secagem parcial do intermediário impregnado é também repetida, isto é, quando pelo menos é executada a secagem parcial. De preferência, a calcinação do intermediário impregnado é também repetida. Desta forma, é obtida uma concentração maior de metal no intermediário calcinado.

[0019] Da mesma forma, o processo poderá incluir, na segunda etapa de preparação, a repetição, pelo menos uma vez, da impregnação com o sal de metal inorgânico. De preferência, pelo menos a secagem parcial do suporte impregnado é também repetida, isto é, quando pelo menos é executada secagem parcial. De preferência, a calcinação do suporte impregnado é também repetida. Desta forma, é então obtida uma carga maior de metal no precursor catalítico.

[0020] Assim sendo, em uma realização da invenção, a primeira etapa de preparação poderá ser constituída por uma primeira impregnação com o composto de metal orgânico, pelo menos a secagem parcial (opcional) e a calcinação, conforme descrito aqui anteriormente, seguido por uma segunda impregnação com o composto de metal orgânico, pelo menos a secagem parcial (opcional), e a calcinação, conforme descrito aqui anteriormente; a segunda etapa de preparação poderá então ser constituída por uma só impregnação com o sal de metal inorgânico, pelo menos a secagem parcial (opcional), e a calcinação, conforme descrito aqui anteriormente.

[0021] No entanto, em outra realização da invenção, o primeiro estágio de preparação poderá ser constituído por uma só impregnação com o composto de metal orgânico, pelo menos a secagem parcial (opcional) e a calcinação, conforme

descrito aqui anteriormente; a segunda etapa de preparação poderá então ser constituída por uma primeira impregnação com o sal de metal inorgânico, pelo menos a secagem parcial (opcional), e a calcinação, conforme descrito aqui anteriormente, seguido por uma segunda impregnação com o sal de metal inorgânico, pelo menos a secagem parcial (opcional), e a calcinação, conforme descrito aqui anteriormente.

[0022] O metal do composto de metal orgânico e o metal do sal de metal inorgânico poderão ser o mesmo ou serem metais diferentes. De preferência, no entanto, eles são o mesmo metal. Metais adequados para o fim da invenção atual são metais de alto valor, tais como metais preciosos. Os metais mais adequados de acordo com a invenção atual são o cobalto e o níquel.

[0023] Em uma primeira realização da invenção, o precursor catalítico poderá ser um precursor catalítico de síntese de hidrocarbonetos. De preferência, ele poderá então ser um precursor catalítico da síntese Fischer-Tropsch. Mais de preferência, ele poderá então ser um precursor catalítico da síntese Fischer-Tropsch de fase em suspensão. O metal do composto de metal orgânico poderá ser cobalto. De preferência, o metal do sal de metal inorgânico é então também o cobalto, que é portanto o componente ativo do catalisador eventual. O precursor catalítico é então um precursor catalítico da síntese Fischer-Tropsch com base em cobalto.

[0024] Verificou-se que quando um precursor de catalisador da síntese Fischer-Tropsch com base em cobalto, conforme apresentado acima, é convertido em um catalisador da síntese Fischer-Tropsch por intermédio de redução, o catalisador tem uma atividade Fischer-Tropsch elevada e estável. Além disso, com surpresa, verificou-se que utilizando-se o processo de preparação em duas etapas conforme definido aqui anteriormente, não somente é obtida uma carga elevada de cobalto desejada, mas também é obtido um alto grau de dispersão de cobalto (metal e/ou óxido), resultando em um catalisador com atividade de síntese Fischer-Tropsch melhorada.

[0025] O sal de cobalto inorgânico da segunda etapa de preparação poderá, pelo menos em princípio, ser um sal de cobalto inorgânico; no entanto, é preferido o

nitrato de cobalto, e especialmente, o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

[0026] De preferência, o sal de cobalto inorgânico é pelo menos parcialmente dissolvido no líquido carreador. O líquido carreador poderá portanto ser qualquer solvente líquido adequado. De preferência, no entanto, ele é água.

[0027] Da mesma forma, o composto de cobalto orgânico da primeira etapa de preparação, de preferência, é pelo menos parcialmente dissolvido no líquido carreador. O líquido carreador poderá ser qualquer solvente líquido adequado. De preferência, no entanto, ele é água.

[0028] O composto de cobalto orgânico poderá ser aquele obtido pela reação de um composto de cobalto, como hidróxido de cobalto, com um sal orgânico, opcionalmente, na presença pelo menos de uma fonte de contra-íons.

[0029] O composto de cobalto, de preferência, é um composto de cobalto básico.

[0030] A fonte de contra-íons, quando presente, de preferência, é uma fonte inorgânica, e de preferência, ela é uma fonte de um ou mais cátions. Em uma realização da invenção, a fonte de contra-íons poderá ser amônia.

[0031] O composto de cobalto orgânico pode ser formado in situ. Assim sendo, o composto de cobalto, por exemplo, hidróxido de cobalto, pode ser dissolvido em uma solução do ácido orgânico em água.

[0032] O ácido orgânico poderá ser um ácido carboxílico, como o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), ácido glucônico ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$) ou EDTA, i.e., ácido etilenodiamina tetracético. De preferência, o ácido orgânico é o ácido cítrico.

[0033] Na solução de composto de cobalto orgânico, a relação molar entre cobalto e o ácido orgânico pode variar largamente, por exemplo, de 0,1:1 a 10:1. No entanto, é esperado que a relação molar entre cobalto e o ácido orgânico normalmente estará na faixa de 0,5:1 a 2:1, tipicamente, em torno de 1:1.

[0034] Em realizações preferidas da invenção, o composto de cobalto orgânico da primeira etapa de preparação poderá ser um citrato de cobalto e amônio ou EDTA de cobalto e amônio.

[0035] Ao contrário, o composto de cobalto orgânico da primeira etapa de

preparação poderá ser aquele obtido pela reação de um composto de cobalto com acetil acetona ($C_5H_8O_2$).

[0036] O suporte do catalisador poderá ser um suporte poroso particulado.

[0037] O suporte catalítico poderá ser constituído por uma base de suporte catalítico, e opcionalmente, um ou mais componentes de modificação. A base de suporte catalítico poderá ser escolhida do grupo que consiste de alumina, na forma de um ou mais óxidos de alumínio; sílica (SiO_2); titânia (TiO_2); magnésia (MgO); e óxido de zinco (ZnO); e misturas dos mesmos. De preferência, a base do suporte é escolhida do grupo que consiste de alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio; titânia (TiO_2) e sílica (SiO_2). Tipicamente, a base do suporte é alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio. Um ou mais óxidos de alumínio poderão ser escolhidos do grupo que inclui (de preferência, consistindo de) gama alumina, delta alumina, teta alumina e uma mistura de dois ou mais dos mesmos, de preferência, o grupo inclui, ou de preferência, consiste de gama alumina, delta alumina e uma mistura de gama alumina e delta alumina. O suporte catalítico de óxido de alumínio poderá ser aquele obtenível com a marca Puralox, de preferência, Puralox SCCa 2/150 da SASOL Alemanha GmbH. O Puralox SCCa 2/150 (marca comercial) é um suporte de óxido de alumínio seco por aspensão que consiste de uma mistura de óxido de alumínio gama e delta.

[0038] O óxido de alumínio, de preferência, é um composto cristalino que pode ser descrito pela fórmula $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ onde $0 < x < 1$. O termo óxido de alumínio exclui assim $Al(OH)_3$ e $AlO(OH)$, mas inclui compostos, tais como alumina gama, delta e teta.

[0039] De preferência, o suporte catalítico inclui um ou mais componentes de modificação. Isto é especialmente o caso em que a base do suporte é solúvel em uma solução aquosa neutra e/ou acidulada, ou quando a base do suporte é suscetível a ataque hidrotérmico conforme descrito abaixo.

[0040] O componente de modificação poderá ser constituído por um componente que resulta em uma ou mais das seguintes coisas:

- (i) reduz a dissolução do suporte catalítico em um meio aquoso,

- (ii) elimina a suscetibilidade do suporte catalítico a ataque hidrotérmico (especialmente durante a síntese Fischer-Tropsch);
- (iii) aumenta o volume de poros do suporte catalítico; e
- (iv) aumenta a resistência e/ou o atrito e/ou a resistência a abrasão do suporte catalítico.

[0041] Em uma realização preferida da invenção, o componente de modificação reduz a dissolução do suporte catalítico em um ambiente aquoso, i.e., aumenta a inércia do suporte catalítico em relação à dissolução em um ambiente aquoso e/ou elimina a suscetibilidade do suporte catalítico a ataques hidrotérmicos, especialmente durante a síntese Fischer-Tropsch. Esse ambiente aquoso poderá incluir uma solução ácida aquosa e/ou uma solução neutra aquosa, especialmente um ambiente encontrado durante uma etapa de preparação de catalisador por impregnação em fase aquosa. O ataque hidrotérmico pode provocar a sinterização do suporte catalítico (por exemplo, óxido de alumínio), a dissolução dos íons de Al ou a ruptura das partículas do catalisador durante a síntese de hidrocarbonetos, especialmente na síntese Fischer-Tropsch, devido à exposição a alta temperatura e água.

[0042] O componente de modificação, tipicamente está presente em uma quantidade que resulta em um nível do mesmo no suporte catalítico, pelo menos de 0,06 átomos por nanômetro quadrado.

[0043] O componente de modificação poderá incluir ou consistir de Si, Zr, Co, Ti, Cu, Zn, Mn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Ti, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, WS, La e misturas de dois ou mais dos mesmos.

[0044] O componente de modificação, mais especialmente, poderá ser escolhido do grupo que consiste de Si; Zr; Cu; Zn; Mn; Ba; La; W; Ni e misturas de um ou mais dos mesmos. De preferência, o componente de modificação é escolhido do grupo que consiste de Si e Zr. Em uma realização preferida da invenção, o componente de modificação é Si.

[0045] Quando o componente de modificação é Si, o nível de silício no suporte catalítico resultante é pelo menos 0,06 átomos de Si por nanômetro quadrado de

suporte catalítico, e mais de preferência, pelo menos 0,26 átomos de Si por nanômetro quadrado do suporte catalítico.

[0046] De preferência, o nível superior é 2,8 átomos de Si/nm² do suporte catalítico.

[0047] Em uma realização da invenção, é preferível o suporte catalítico na forma de um ou mais óxidos de alumínio ou um óxido de alumínio modificado por sílica em relação a suportes como o de sílica e titânia, porque acredita-se que estes suportes produzem um catalisador com muito mais resistência a atrito. O suporte catalítico na forma de um ou mais óxidos de alumínio ou um óxido de alumínio modificado por sílica poderão também incluir La. Acredita-se que o La melhora a resistência ao atrito.

[0048] Em outra realização da invenção, um suporte catalítico na forma de um ou mais óxidos de alumínio ou um óxido de alumínio modificado por sílica poderá incluir titânio, de preferência, em uma quantidade, expresso como titânio elementar, pelo menos de 500 ppm por peso, de preferência, cerca de 1000 ppm a cerca de 2000 ppm por peso. Acredita-se que a adição de titânio aumenta a atividade de um catalisador formado com esse suporte, especialmente no caso de um catalisador FT de cobalto, especialmente quando não está presente nenhum promotor de metal nobre, e de preferência, nenhum promotor de Re ou Te, no catalisador. De preferência, o titânio é incluído na estrutura interna do suporte, e de preferência, não está presente nenhuma quantidade de titânio como depósito sobre o suporte. Acredita-se que a presença deste titânio no suporte também melhora a resistência ao atrito de um catalisador que inclui esse suporte.

[0049] Ainda em outra realização da invenção, o suporte catalítico poderá estar na forma de partículas porosas revestidas com carbono. Em uma realização alternativa da invenção, as partículas porosas poderão, no entanto, ser isentas desse revestimento de carbono.

[0050] O suporte catalítico poderá ser modificado introduzindo-se um precursor do componente de modificação que inclui um componente de modificação conforme descrito aqui acima, sobre e/ou dentro de um material de suporte catalítico.

[0051] Quando presente, a secagem durante as primeira e segunda etapas de preparação, de preferência, durante ambas as etapas de preparação, poderá ser executada nas condições em que o sal de cobalto inorgânico e o composto de cobalto orgânico não serão decompostos rapidamente. De preferência, a secagem durante a primeira e/ou segunda etapas de preparação é executada acima de 25°C, e de preferência, em pressão sub-atmosférica.

[0052] A impregnação e, de preferência, também a secagem durante a primeira etapa de preparação, poderão ser efetuadas acima de 25°C, e de preferência, na pressão sub-atmosférica. Poderá ser utilizada uma quantidade suficiente de uma mistura do composto de cobalto orgânico no líquido carreador, que de preferência, é água, conforme indicado anteriormente, de forma que o volume da mistura exceda o volume de poros do suporte, tipicamente em torno de 30%. Depois do contato do suporte com o sal de cobalto orgânico e a mistura líquida carreadora, o suporte impregnado úmido poderá ser seco lentamente na pressão sub-atmosférica, até uma temperatura na faixa de 40 a 120°C, tipicamente em torno de 100°C, com a pressão final tipicamente estando na faixa de 50 a 120 mbar(a), tipicamente, em torno de 80 mbar(a).

[0053] Na primeira etapa de preparação, a impregnação poderá ser efetuada por intermédio de impregnação de fase em suspensão utilizando-se uma suspensão feita com o suporte e uma solução do composto de cobalto orgânico. De preferência, a solução do composto de cobalto orgânico é uma solução aquosa.

[0054] Durante a segunda etapa de preparação, o intermediário calcinado particulado da primeira etapa de preparação poderá ser submetido à impregnação de fase em suspensão com uma suspensão feita com as partículas de intermediário calcinado e uma solução do sal de cobalto inorgânico no líquido carreador, de preferência, água. Outra vez, genericamente, a impregnação, e de preferência, a secagem, poderão ser efetuadas acima de 25°C e/ou na pressão sub-atmosférica.

[0055] A impregnação durante a primeira e/ou segunda etapas de preparação, diferentemente, poderá ser feita por intermédio de impregnação por umidificação incipiente, utilizando-se uma solução de impregnação suficiente para encher os

poros do suporte ou as partículas de intermediário calcinado. O suporte ou intermediário impregnado poderá ser seco acima de 25°C, e se requerido, na pressão sub-atmosférica. Ele poderá também ser seco na pressão atmosférica sob um fluxo de gás como o ar ou nitrogênio.

[0056] Poderá ser utilizado um composto de cobalto orgânico e um sal de cobalto inorgânico suficientes, de forma que o precursor catalítico resultante contenha entre 5 g de Co/100 g de suporte e 70 g de Co/100 g de suporte, de preferência, entre 15 g de Co/100 g de suporte e 40 g de Co/100 g de suporte.

[0057] Poderá também ser introduzido um dopante sobre e/ou dentro do suporte catalítico. Quando presente, o dopante, de preferência, é um que seja capaz de aumentar a capacidade de redução do componente catalítico ativo. O dopante poderá ser introduzido como um composto dopante, que é um composto de um metal escolhido do grupo que consiste de paládio (Pd), platina (Pt), rutênio (Ru), rênio (Re) e uma mistura de um ou mais dos mesmos. De preferência, o composto dopante é um sal inorgânico, e de preferência, ele é solúvel em água. A proporção em massa entre o metal do dopante (especialmente paládio ou platina) e o metal do componente ativo (especialmente cobalto) poderá ser de 0,01:100 a 3:100.

[0058] O teor de nitrogênio no precursor catalítico poderá ser menor do que 1% em massa, de preferência, menos de 0,5% em massa.

[0059] A calcinação, de preferência, é executada em uma temperatura acima de 25°C fazendo com que o composto e o sal de cobalto impregnado se decomponham e/ou reajam com oxigênio. A calcinação, portanto, é executada em condições oxidantes. Por exemplo, o nitrato de cobalto poderá ser convertido em um composto escolhido de CoO, CoO(OH), Co₃O₄, Co₂O₃ ou uma mistura de um ou mais dos mesmos.

[0060] As calcinações nas primeira e segunda etapas de preparação, tipicamente são efetuadas em um leito fluidizado, ou em um forno rotativo. Durante a primeira etapa de preparação, pelo menos o suporte impregnado a seco parcialmente poderá ser calcinado utilizando-se uma mistura de ar/nitrogênio. O teor de oxigênio desta mistura gasosa poderá variar de 0,01% a 20% (em volume), de

preferência, de 0,5 a 20% (em volume). A temperatura de calcinação poderá estar acima de 95 °C, de preferência, acima de 120 °C, mais de preferência, acima de 200 °C, mas de preferência, não acima de 400 °C. Assim sendo, a temperatura de calcinação poderá ser de 250 °C -400 °C, de preferência, de 280 a 330 °C. A temperatura normalmente é aumentada da temperatura ambiente, tipicamente 25 °C, para 250 -400 °C com uma velocidade entre 0,1 e 10 °C/min, de preferência, entre 0,5 e 3 °C/min. A concentração de oxigênio poderá ser mantida constante durante a calcinação ou ela poderá ser aumentada de uma concentração baixa de oxigênio, i.e., 0,5 – 2 % em volume até uma concentração elevada (i.e. 10 -20% em volume). O aumento na concentração de oxigênio pode ser feito durante o aumento da temperatura, ou durante um tempo constante na temperatura final (250 -400 °C). A GHSV durante a calcinação normalmente estará na faixa de 100 a 3000 h⁻¹, tipicamente, em torno de 2000 h⁻¹.

[0061] Durante a segunda etapa de preparação, o intermediário impregnado pelo menos parcialmente seco poderá ser calcinado ao ar. A temperatura durante a calcinação poderá então ser de 200 °C a 350 °C. A temperatura normalmente é aumentada da temperatura ambiente, tipicamente 25 °C, até 200 -350 °C com uma velocidade entre 0,1 e 10 °C/min, de preferência, entre 0,5 e 3 °C/min. A GHSV durante a calcinação normalmente estará na faixa de 100 a 3000 h⁻¹, tipicamente, em torno de 2000 h⁻¹. Mais especialmente, as condições de calcinação na segunda etapa de preparação poderão ser escolhidas de forma que, no precursor catalítico, substancialmente todo o cobalto reduzível está presente no estado calcinado.

[0062] A calcinação durante a primeira e/ou segunda etapas de preparação poderá ser executada utilizando-se uma velocidade de aquecimento e uma velocidade espacial que está de acordo com o seguinte critério:

- (i) quando a velocidade de aquecimento é igual ou menor que 1 °C/min, a velocidade espacial é pelo menos 0,76 m_n³/(kg de Co(NO₃)₂.6H₂O)/h; e
- (ii) quando a velocidade de aquecimento é maior do que 1 °C/min, a velocidade espacial satisfaz a relação:

$\log(\text{velocidade espacial}) = > \log 0,76 + \log 20 - \log 0,76 \log(\text{velocidade de aquecimento})$

2

[0063] Também conforme indicado aqui anteriormente, o metal do composto de metal orgânico e aquele do sal metálico inorgânico poderão ser o mesmo, e poderão ser cobalto ou níquel. O níquel é especialmente adequado para a preparação de um precursor de catalisador de hidrogenação de acordo com a invenção atual.

[0064] Em uma segunda realização da invenção, o precursor de catalisador poderá então ser um precursor de catalisador de hidrogenação adequado para a hidrogenação de compostos orgânicos. Mais especificamente, o precursor de catalisador poderá então ser um precursor de catalisador de hidrogenação de um aromático ou um aldeído, ou um precursor de catalisador de hidrodesscloração. Por exemplo, o precursor de catalisador pode ser um precursor de catalisador de síntese de álcool.

[0065] Quando o precursor de catalisador de hidrotratamento é baseado em cobalto, ele pode ser formado da mesma maneira que o precursor de catalisador de síntese Fischer-Tropsch com base em cobalto descrita aqui anteriormente.

[0066] De acordo com um segundo aspecto da invenção, é apresentado um processo para preparar um catalisador que inclui a redução de um precursor de catalisador obtido pelo processo do primeiro aspecto da invenção, para obter dessa forma o catalisador.

[0067] Quando o precursor de catalisador é um precursor de catalisador da síntese Fischer-Tropsch com base em cobalto conforme descrito aqui anteriormente, o catalisador naturalmente será um catalisador de síntese.

[0068] Quando o precursor de catalisador é um precursor de catalisador de hidrogenação conforme descrito aqui anteriormente, o catalisador, naturalmente, será então um catalisador de hidrogenação. O catalisador de hidrogenação pode então ser utilizado para a hidrogenação de compostos orgânicos, tais como oleoquímicos (materiais graxos: gorduras e óleos, ácidos graxos e derivados, tais como nitrilas graxas, alcoóis e aldeídos), frações de petróleo como destilados,

resinas e semelhantes, nitro-compostos, olefinas, diolefinas, compostos aromáticos, e semelhantes.

[0069] Mais especialmente, o catalisador de hidrogenação pode então ser aplicado muito adequadamente para a produção de produtos de química fina, onde ele tem importância porque a alta seletividade é mantida. Exemplos de reações que podem ser catalisadas por catalisadores com base em níquel preparados de acordo com a invenção atual, são hidrogenação, hidro-descloração, e semelhantes.

[0070] Nas reações de hidro-descloração, o catalisador de hidrogenação da invenção faz com que seja possível o controle da quantidade de hidrogênio e das pressões parciais de hidrogênio/HCl no sistema muito cuidadosamente, melhorando dessa forma substancialmente a seletividade da reação.

[0071] O precursor de catalisador poderá ser ativado por redução através do contato do precursor de catalisador com hidrogênio puro ou com uma mistura gasosa contendo hidrogênio. A mistura gasosa poderá consistir de hidrogênio e um ou mais gases inertes que são inertes com relação ao catalisador ativo. A mistura gasosa, de preferência, contém pelo menos 90% em volume de hidrogênio. A redução poderá ser executada em uma temperatura que varia de 250 °C a 550 °C, de preferência, de cerca de 300 °C a cerca de 425 °C, por um período que varia de 0,5 horas a cerca de 24h, e em uma pressão que varia da ambiente até cerca de 40 atmosferas (4053 kPa).

[0072] De acordo com um terceiro aspecto da invenção atual, é apresentado um processo de síntese de hidrocarbonetos que é constituído pela preparação de um catalisador utilizando o processo do segundo aspecto da invenção; e o contato de hidrogênio com monóxido de carbono em uma temperatura acima de 100 °C, e uma pressão pelo menos de 10 bar (1000 kPa) com o catalisador assim preparado, para produzir hidrocarbonetos, e opcionalmente, oxigenatos de hidrocarbonetos.

[0073] A temperatura poderá ser de 180 °C a 250 °C, mais de preferência, de 210 °C a 240 °C. A pressão, mais de preferência, poderá ser de 10 bar a 40 bar (1000 a 4000 kPa).

[0074] De preferência, o processo de síntese de hidrocarbonetos é um processo

Fischer-Tropsch, mais de preferência, um processo Fischer-Tropsch de três fases, ainda mais de preferência, um processo Fischer-Tropsch de leito em suspensão para a produção de um produto de cera.

[0075] O processo de síntese de hidrocarbonetos também poderá incluir uma etapa de hidroprocessamento para a conversão dos hidrocarbonetos, e opcionalmente, oxigenatos, em combustíveis e/ou produtos químicos líquidos.

[0076] A invenção atual se aplica também a produtos produzidos pelo processo de síntese de hidrocarbonetos do terceiro aspecto da invenção.

[0077] De acordo com um quarto aspecto da invenção atual, é apresentado um processo de hidrogenação que é constituído pela preparação de um catalisador utilizando o processo do segundo aspecto da invenção; e o contato de hidrogênio e um composto orgânico com o catalisador assim preparado, para hidrogenar o composto orgânico.

[0078] A invenção atual se aplica também a produtos produzidos pelo processo de hidrogenação do quarto aspecto da invenção.

EXEMPLOS

[0079] A invenção será agora descrita em maiores detalhes com referência aos seguintes exemplos não limitantes.

EXEMPLO 1

[0080] Preparação do catalisador comparativo A

[0081] Um catalisador de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") de fase em suspensão de 30 g Co/0,075 g Pt/100g (1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150) foi preparado sobre um suporte formatado previamente modificado particulado de 1,5 g de Si/100 g Puralox SCCa 2/150 (marca comercial) utilizando impregnação de fase em suspensão aquosa e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado ao ar.

[0082] Esta preparação foi feita por intermédio de duas etapas de impregnação e calcinação, ambas utilizando um composto de cobalto inorgânico.

[0083] Especialmente, o catalisador foi preparado como se segue:

[0084] 43,70 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 40 ml de água destilada, e

foram adicionadas nesta solução 0,024 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (dissolvidas em 10 ml e água destilada), onde posteriormente foram adicionadas na solução 50,0 g do suporte formatado previamente modificado de 1,5 g de Si/100 g Puralox SCCa 2/150. Foram executadas a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado utilizando-se um fluxo de ar contínuo de $1,7 \text{ dm}^3/\text{min}$, enquanto se aumentava a temperatura de 25°C para 250°C a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantendo-se a mesma a 250°C durante 6h. 50,0 g deste material calcinado intermediário foram submetidas à seguinte segunda etapa de impregnação e calcinação de cobalto/platina: 23,51 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 40 ml de água destilada e foram adicionadas 0,039 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (dissolvidas em 3 ml de água destilada) nesta solução, e foram adicionadas 50,0 g do primeiro intermediário de cobalto/platina impregnado e calcinado. Foram executadas a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo de ar contínuo de $1,7 \text{ dm}^3/\text{min}$, enquanto se aumentava a temperatura de 25°C para 250°C a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantendo-se a mesma a 250°C durante 6h.

[0085] Na preparação para as corridas da síntese Fischer-Tropsch (FTS) no reator tanque com agitação contínua de fase em suspensão ("CSTR") de escala de laboratório, este material calcinado foi reduzido e revestido com cera de acordo com o seguinte procedimento: 10 g do catalisador foram reduzidas a 1 bar (100 kPa) em H_2 puro (velocidade espacial = $2000 \text{ ml}_n \text{ H}_2/\text{g catalisador/h}$) enquanto a temperatura era aumentada de 25°C para 425°C com uma velocidade de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, onde posteriormente a temperatura foi mantida constante nesta temperatura de 425°C durante 16h. O catalisador reduzido foi deixado resfriar-se até a temperatura ambiente, em cujo estágio o hidrogênio foi substituído por argônio, e o catalisador descarregado na cera Fischer-Tropsch derretida sob a proteção de um lençol de argônio. Este catalisador revestido com cera foi então transferido para o reator em suspensão.

EXEMPLO 2

[0086] Preparação do catalisador B de acordo com a invenção

[0087] Um catalisador de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") de fase em suspensão de 24 g Co/0,011 g Pd/0,061g Pt/100 g (1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150) foi preparado sobre um suporte formatado previamente modificado particulado de 1,5 g de Si/100 g de Puralox SCCa 2/150 (marca comercial) utilizando duas etapas seqüenciais de preparação de fase em suspensão aquosa e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado em uma mistura de ar/nitrogênio.

[0088] Esta preparação foi feita por intermédio de duas etapas de preparação: a primeira etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto orgânico, enquanto a segunda etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto inorgânico.

[0089] Especialmente, o catalisador foi preparado como se segue:

[0090] Preparação da solução de impregnação 1

[0091] Uma solução de citrato de cobalto e amônio tendo uma densidade de 1,3 g/ml e contendo 125 g/litro de cobalto foi preparada dissolvendo-se hidróxido de cobalto em uma solução de ácido cítrico com uma relação em peso água/ácido cítrico/hidróxido de cobalto de 1/1/0,44. Depois do hidróxido de cobalto ser completamente dissolvido, o pH da solução foi ajustado para 7 utilizando-se amônia. Na solução resultante, foi adicionado nitrato de tetramina paládio para resultar em uma relação em peso paládio: cobalto de 0,0015:1 na solução final.

[0092] Etapa de impregnação/calcinação 1

[0093] 39,6 g da solução de impregnação foram adicionadas a 50,0 g de um suporte formatado previamente e modificado de 1,5 g Si/100g Puralox SCCa 2/150. Foram efetuadas a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo.

[0094] O suporte impregnado a seco foi calcinado em um reator de leito fluidizado aquecendo-se o material até 300°C com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, em um fluxo de nitrogênio de 2 dm³_n/min com 1,6% de oxigênio (por volume). Nestas condições, a exotermia resultante da combustão de orgânicos era aproximadamente de 40°C. Tão logo se iniciou a combustão, a temperatura de entrada do gás foi reduzida e ajustada para produzir uma temperatura de reação de

300 -310°C. A fase da combustão levou 3,5 horas, após o que a calcinação foi considerada como sendo completada.

[0095] Etapa de impregnação/calcinação 2

[0096] 50,0 g do material calcinado intermediário da etapa de impregnação/calcinação 1 foram submetidas à segunda etapa de impregnação e calcinação de cobalto/platina:

[0097] 37,04 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 25 ml de água destilada e foram adicionadas nesta solução 0,056 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (dissolvidas em 10 ml de água destilada). Foram então adicionadas 50,0 g do intermediário impregnado e calcinado de cobalto/paládio ex-primeira etapa. Foram efetuadas a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo de ar contínuo de $1,6 \text{ dm}^3/\text{min}$, enquanto se aumentava a temperatura de 25°C para 250°C a 1°C/min, e mantendo-se a mesma em 250°C durante 6h.

[0098] O precursor de catalisador (i.e. depois da segunda impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para obter-se o catalisador utilizando o procedimento descrito no exemplo 1, exceto que a temperatura final de redução foi de 375°C.

EXEMPLO 3

[0099] Preparação do catalisador C de acordo com a invenção

[00100] Foi preparado um catalisador de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") de fase em suspensão de 24 g Co/0072 g Pt/100 g(1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150) sobre um suporte formatado previamente particulado modificado de 1,5 g Si/100 g Puralox SCCa (marca comercial) utilizando duas etapas seqüenciais de impregnação de fase em suspensão aquosa e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado, em uma mistura de ar/nitrogênio.

[00101] Esta preparação foi feita por meio de duas etapas de preparação: a primeira etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto orgânico, enquanto a segunda etapa de preparação incluiu

uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto inorgânico.

[00102] O catalisador C foi preparado exatamente da mesma forma que o catalisador B, exceto para a preparação da solução de impregnação.

[00103] A preparação da solução de impregnação para o exemplo 3 foi feita como se segue:

[00104] Uma solução de citrato de cobalto e amônio contendo 125 g/litro de cobalto foi preparada dissolvendo-se hidróxido de cobalto em uma solução de ácido cítrico, com uma relação em peso água/ácido cítrico/hidróxido de cobalto de 1/1/0,44. Depois do hidróxido de cobalto ser completamente dissolvido, o pH da solução foi ajustado para um pH 7 utilizando amônia. Na solução resultante, foi adicionado nitrato de tetramina e platina para resultar em uma relação em peso platina:cobalto de 0,0015:1 na solução final.

[00105] Todos os catalisadores A, B, e C foram testados em relação ao desempenho na síntese Fischer-Tropsch utilizando um CSTR de fase em suspensão. Foram mantidas as seguintes condições de reação da síntese Fischer-Tropsch:

Temperatura do reator: 230 °C

Pressão do reator: 15 bar (1500 kPa)

Quantidade de catalisador: ca. 10 gramas

Conversão (H₂ + CO); 60%

Relação de entrada H₂:CO: 1,6:1

Standard interno de argônio:15% em volume

[00106] Como todas as condições FT eram as mesmas, a atividade relativa FT foi determinada calculando-se a atividade FT de cada catalisador como moles de CO convertidos/grama de catalisador/s e feito em relação ao catalisador A.

[00107] Os catalisadores B e C, preparados de acordo com a invenção utilizando-se citrato de cobalto na primeira impregnação e nitrato de cobalto na segunda impregnação, tinham uma carga de cobalto 15% relativamente menor e mostraram um aumento de atividade de 27% a 30%, respectivamente, comparados com o catalisador comparativo A, que foi preparado utilizando-se nitrato de cobalto em

ambas, a primeira e a segunda impregnações, nas condições de reação descritas acima.

[00108] Os catalisadores B e C preparados de acordo com esta invenção mostraram uma dispersão consideravelmente maior de cristalitos de cobalto menores, em comparação com o catalisador A, preparado convencionalmente, impregnado somente com nitrato de cobalto. Esta dispersão melhorada é demonstrada pela determinação do tamanho do cristalito XRD, conforme apresentado na tabela 1.

[00109] Tabela 1: Teor de cobalto, tamanho de cristalito de óxido de cobalto, e atividade relativa Fischer-Tropsch (FT) para os catalisadores A, B, e C

	Catalisador A	Catalisador B	Catalisador C
Teor de cobalto antes da redução [%massa]	21	18	18
Tamanho do cristalito XRD do precursor de óxido antes da redução [nm]	15	7	7
Atividade relativa FT	100	127	130

[00110] O tamanho médio do cristalito de óxido de cobalto determinado por intermédio de XRD, para o catalisador A foi de 15 nm., enquanto o tamanho médio do cristalito de óxido de cobalto determinado para os catalisadores B e C era significativamente menor.

EXEMPLO 4

[00111] Preparação do catalisador D de acordo com a invenção

[00112] Foi preparado um catalisador de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") de fase em suspensão de 18 g Co/0,011 g de Pd/0,061 g de Pt/100 g (1,5 g de Si/100 g de Puralox SCCa 2/150) sobre um suporte formatado previamente de 1,5 g Si/100 g de Puralox SCCa 2/15 modificado particulado (marca comercial) utilizando duas etapas seqüenciais de preparação em fase de suspensão aquosa e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado em uma mistura de ar/nitrogênio.

[00113] Esta preparação foi feita por intermédio de duas etapas de preparação: a primeira etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto orgânico, enquanto a segunda etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto inorgânico.

[00114] Especialmente, o catalisador foi preparado como se segue:

[00115] Preparação da solução de impregnação 1

[00116] Uma solução de cobalto amônio EDTA contendo 71,4 g/litro de cobalto foi preparada dissolvendo-se hidróxido de cobalto em uma solução de EDTA, com uma relação em peso água/EDTA/hidróxido de cobalto de 1/1/0,25. Depois do hidróxido de cobalto ser completamente dissolvido, o pH da solução foi ajustado para 7 utilizando-se amônia. Na solução resultante foi adicionado nitrato de paládio para ter como resultado uma relação em peso paládio:cobalto de 0,0015:1 na solução final.

[00117] Etapa de impregnação/calцинаção 1

[00118] 64,6 g de solução de impregnação foram adicionadas em 50,0 g de suporte formatado previamente modificado com 1,5 g de Puralox SCCa 2/150 e foi feita a secagem a vácuo.

[00119] O suporte impregnado e seco foi calcinado em um reator de leito fluidizado aquecendo-se o material até 330°C com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, em um fluxo de nitrogênio de 2 dm³/min com 1,6% (em volume) de oxigênio. Nestas condições, a exotermia resultante da combustão de orgânicos é de aproximadamente 120°C. Tão logo se inicia a combustão, a temperatura de entrada do gás é reduzida e é ajustada para produzir uma temperatura de reação de 300 - 330°C. A fase de combustão levou 5h, após o que a calcinação foi considerada como sendo completada.

[00120] Etapa de impregnação/calцинаção 2

[00121] O material ex-etapa 1 impregnado e calcinado de cobalto/paládio intermediário foi submetido à seguinte segunda etapa de impregnação e calcinação de cobalto:

[00122] 49,5 g de uma solução de Co(NO₃)₂.6H₂O e Pt(NH₃)₄.(NO₃)₂ em água, tendo um teor de cobalto de 142,5 g/l, um teor de Pt de 0,21 g/ml, uma densidade de

1,34 g/ml e um pH de 2,8 (ajustado com amônia) foram adicionadas a 35,0 g do intermediário ex-primeira de cobalto/paládio impregnado e calcinado. Foram efetuadas a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo de ar de $1,6 \text{ dm}^3/\text{min}$, enquanto a temperatura era aumentada de 25°C para 250°C a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, e mantendo a mesma a 250°C durante 6h.

[00123] O precursor de catalisador (i.e., depois da segunda impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para obter-se o catalisador, utilizando o procedimento descrito no exemplo 1, exceto que a temperatura final foi de 375°C .

EXEMPLO 5

[00124] Preparação do catalisador E de acordo com a invenção

[00125] Um catalisador de síntese Fischer-Tropsch de fase em suspensão ("FTS") de 18 g Co/0,011 g Pd/0,061 g Pt/100 g (óxido de titânio (IV)) foi preparado sobre um suporte de óxido de titânio (IV) utilizando duas etapas seqüenciais de preparação de fase em suspensão aquosa e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado em uma mistura de ar/nitrogênio.

[00126] Esta preparação foi feita por meio de duas etapas de preparação: a primeira etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto orgânico, enquanto a segunda etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto inorgânico.

[00127] Especialmente, o catalisador foi preparado como se segue:

[00128] Preparação da solução de impregnação 1

[00129] Foi preparada uma solução de citrato de cobalto e amônio contendo 127 g/l de cobalto, dissolvendo-se hidróxido de cobalto em uma solução de ácido cítrico, com uma relação em peso de água/ácido cítrico/hidróxido de cobalto de 1/1/0,44. Depois do hidróxido de cobalto ser completamente dissolvido, o pH da solução foi ajustado para 7 utilizando-se amônia. Na solução resultante, foi adicionado nitrato de tetramina paládio para resultar em uma relação em peso paládio:cobalto de 0,0015:1 na solução final.

[00130] Etapa de impregnação/calцинаção 1

[00131] Foram adicionadas 39,1 g de solução de impregnação 1 a 50,0 g de suporte de óxido de titânio (IV), e foi executada a secagem a vácuo.

[00132] O suporte impregnado a seco foi calcinado em um reator de leito fluidizado através do aquecimento do material até 300°C, com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, em um fluxo de nitrogênio de 2 d³_n/min com 1,6% (em volume) de oxigênio. Nestas condições, a exotermia resultante da combustão de orgânicos é de aproximadamente 30°C. Tão logo se inicia a combustão, a temperatura de entrada de gás é reduzida e ajustada para produzir em uma temperatura de reação de 300 -310°C. A fase de combustão levou 3,5 horas, após o que a calcinação foi considerada como sendo completada.

[00133] Etapa de impregnação/calцинаção 2

[00134] O material da ex-etapa 1 impregnado intermediário de cobalto/paládio foi submetido à seguinte segunda etapa de impregnação e calcinação de cobalto:

[00135] 36,1 g de uma solução de Co(NO₃)₂.6H₂O e Pt(NH₃)₄.(NO₃)₂ em água, tendo um teor de cobalto de 139,4 g/l, um teor de Pt de 0,21 g/ml, uma densidade de 1,34 g/ml e um pH de 2,9 (ajustado com amônia) foi adicionada a 25,0 g do intermediário ex-primeira de cobalto/paládio impregnado e calcinado. Foram executadas a impregnação em fase de suspensão aquosa e a secagem a vácuo. O intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm³_n/min, enquanto se aumentava a temperatura de 25°C para 250°C a 1°C/min, e mantendo a temperatura em 250°C durante 6h.

[00136] O precursor de catalisador (i.e. depois da segunda impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para obter-se o catalisador, utilizando-se o procedimento descrito no exemplo 1, exceto que a temperatura final foi de 375°C.

EXEMPLO 6

[00137] Preparação do catalisador comparativo F

[00138] Foi preparado um catalisador de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") de fase em suspensão de óxido de titânio (IV) sobre o suporte de óxido de titânio (IV)

utilizando duas etapas seqüenciais de preparação de fase em suspensão e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado em ar.

[00139] Esta preparação foi feita por intermédio de duas etapas de impregnação e calcinação, ambas utilizando um composto de cobalto inorgânico.

[00140] Especialmente, o catalisador foi preparado como se segue:

[00141] Etapa de impregnação/calcinação 1

[00142] 74,1 g de uma solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ em água, tendo um teor de cobalto de 151,5 g/l, um teor de Pt de 0,07 g/ml, e uma densidade de 1,37 g/ml, e um pH de 2,7 (ajustado com amônia) e 10 g de água, foi adicionada a 50,0 g de suporte de óxido de titânio (IV) e foi feita a secagem a vácuo. Este suporte impregnado a seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo contínuo de fluxo de ar de $1,6 \text{ dm}^3/\text{min}$, enquanto a temperatura era elevada de 25°C para 250°C a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, e mantendo-se a mesma a 250°C durante 6h.

[00143] Etapa de impregnação/calcinação 2

[00144] O material da ex-etapa 1 intermediário impregnado e calcinado de cobalto/platina foi submetido à seguinte segunda etapa de impregnação e calcinação de cobalto:

[00145] 30 gramas de uma solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ em água tendo um teor de cobalto de 140,3 g/l, um teor de Pt de 0,21 g/ml, uma densidade de 1,34 g/ml e um pH de 2,6 (ajustado com amônia) foram adicionadas a 30,6 g do intermediário da ex-primeira impregnado e calcinado de cobalto/platina. Foi efetuada a impregnação em fase de suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo de ar de $1,6 \text{ dm}^3/\text{min}$, enquanto se aumentava a temperatura de 25°C para 250°C a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, e mantendo-se a mesma em 250°C durante 6h.

[00146] O precursor de catalisador (i.e., depois da segunda impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para obter-se o catalisador utilizando-se o

procedimento descrito no exemplo 1, exceto que a temperatura final era de 375°C.

EXEMPLO 7

[00147] Preparação do catalisador G de acordo com a invenção

[00148] Foi preparado um catalisador de síntese Fischer-Tropsch de fase em suspensão de 18 g Co/0,011 g Pd/0,061 g /100 g (dióxido de silício) sobre um suporte de dióxido de silício, utilizando duas etapas seqüenciais de preparação de fase em suspensão e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado em uma mistura de ar/nitrogênio.

[00149] Esta preparação foi feita por meio de duas etapas de preparação: a primeira etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto orgânico, enquanto a segunda etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto inorgânico.

[00150] Especialmente, o catalisador foi preparado como se segue:

[00151] Etapa de impregnação/calcinação 1

[00152] 39,1 g de solução de impregnação 1 do exemplo 5 (catalisador E) e 40 g de água foram adicionadas a 50,0 g de suporte de dióxido de silício, e foi feita a secagem a vácuo.

[00153] O suporte impregnado a seco foi calcinado em um reator de leito fluidizado através do aquecimento do material até 300°C com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, em um fluxo de nitrogênio de 2 dm³/min com 1,6% (em volume) de oxigênio. Nestas condições, a exotermia resultante da combustão de orgânicos é aproximadamente de 30°C. Tão logo se inicia a combustão, a temperatura de entrada do gás é reduzida e ajustada para produzir em uma temperatura de reação de 300 -310°C. A fase de combustão levou 3,5 horas, após o que a calcinação foi considerada como sendo completada.

[00154] Etapa de impregnação/calcinação 2

[00155] O material ex-etapa 1 intermediário impregnado e calcinado de cobalto/paládio foi submetido à seguinte segunda impregnação e calcinação de cobalto:

[00156] 28,9 g de uma solução de Co(NO₃)₂.6H₂O e Pt(NH₃)₄.(NO₃)₂ em água,

tendo um teor de cobalto de 139,4 g/l, um teor de Pt de 0,21 g/ml, uma densidade de 1,34 g/ml e um pH de 2,9 (ajustado com amônia) e 10 g de água foram adicionadas a 20,0 g do intermediário ex-primeiro de cobalto/paládio impregnado e calcinado. Foram executadas a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm³_n/min, enquanto se aumentava a temperatura de 25°C para 250°C a 1°C/min, e mantendo-se a mesma a 250°C durante 6h.

[00157] O precursor de catalisador (i.e. depois da segunda impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para obter-se o catalisador usando o procedimento descrito no exemplo 1, exceto que a temperatura final foi de 375°C.

[00158] Os catalisadores D, E, F e G foram analisados em relação ao teor de cobalto e tamanho de cristalito de óxido de cobalto. Os resultados são apresentados na tabela 2.

[00159] TABELA 2: Teor de cobalto, e tamanho de cristalito de óxido de cobalto, para os catalisadores D, E, F e G

	Catalisador D	Catalisador E	Catalisador F	Catalisador G
Teor de cobalto antes da redução [%massa]	18	18	21	18
Tamanho do cristalito XRD do precursor de óxido antes da redução [nm]	8	10	32	8

[00160] O catalisador D preparado com um precursor orgânico diferente (EDTA cobalto) na primeira etapa de preparação daquele usado para a preparação do catalisador B (citrato de cobalto) mostrou uma boa dispersão de cristalitos de cobalto, em comparação com o catalisador A impregnado somente com nitrato de cobalto e preparado convencionalmente.

[00161] Os catalisadores E e G preparados sobre suportes diferentes (TiO₂, SiO₂)

de acordo com esta invenção mostraram uma dispersão consideravelmente mais elevada de cristalitos de cobalto menores, em comparação com o catalisador F comparativo impregnado somente com nitrato de cobalto e preparado convencionalmente. Estas dispersões melhoradas são demonstradas através da determinação do tamanho de cristalito XRD, conforme apresentado na tabela 2.

EXEMPLO 8

[00162] Preparação do catalisador H de acordo com a invenção

[00163] Foi preparado um catalisador de síntese Fischer-Tropsch de fase em suspensão de 23 g Co/ 0,00375 Pd/ 0,075 g Pt/100 g (1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150) sobre um suporte formatado previamente modificado particulado de 1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150 (marca comercial) utilizando etapas seqüenciais de fase em suspensão aquosa e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado, em uma mistura de ar/nitrogênio.

[00164] Esta preparação foi feita por intermédio de duas etapas de preparação: a primeira etapa de preparação utilizou um composto de cobalto orgânico, enquanto a segunda etapa de preparação utilizou um composto de cobalto inorgânico. A impregnação com o composto de cobalto inorgânico na segunda etapa de preparação foi repetida uma vez (i.e. as impregnações 2a e 2b).

[00165] Especialmente, o catalisador foi preparado como se segue:

[00166] Preparação da solução de impregnação 1

[00167] Foi preparada uma solução de citrato de cobalto e amônio contendo 125 g/l de cobalto, dissolvendo-se hidróxido de cobalto em uma solução de ácido cítrico, com uma relação em peso água/ácido cítrico/hidróxido de cobalto de 1/1/0,44. Depois do hidróxido de cobalto ser completamente dissolvido, foi ajustado o pH da solução para 7, utilizando-se amônia. Na solução resultante foi adicionado nitrato de paládio tetramina para

[00168] Si/100 g Puralox SCCa 2/150 e foi feita a secagem a vácuo.

[00169] O suporte impregnado a seco foi calcinado em um reator de leito fluidizado aquecendo-se o material até 300°C com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, em fluxo de nitrogênio de 2 dm³_n/min com 1,6% (em volume) de

oxigênio. Nestas condições, a exotermia resultante da combustão de orgânicos é aproximadamente de 30 °C. Tão logo se iniciou a combustão, a temperatura de entrada do gás é reduzida e ajustada para produzir em uma temperatura de reação de 300 -310 °C. A fase de combustão resultar em uma relação em peso paládio:cobalto de 0,0015:1 na solução final.

[00170] Etapa de impregnação/calцинаção 1

[00171] 13,0 g de solução de impregnação 1 e 40 g de água foram adicionados a 50,0 g do suporte formatado previamente, modificado, de 1,5 g levou 2h, após o que a calcinação foi considerada como sendo completada.

[00172] Etapa de impregnação/calцинаção 2a

[00173] O material da ex-etapa 1 impregnado e calcinado intermediário de cobalto/paládio foi submetido à seguinte segunda etapa de impregnação e calcinação de cobalto:

[00174] 59,4 g de uma solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ em água, tendo um teor de cobalto de 151 g/l, um teor de Pt de 0,21 g/ml, uma densidade de 1,37 g/ml e um pH de 2,7 (ajustado com amônia) foi adicionada a 40,0 g do ex-primeira etapa de intermediário de cobalto/paládio impregnado e calcinado. Foi executada a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando um fluxo contínuo de ar de 1,6 dm³/min, enquanto se elevava a temperatura de 25 °C para 250 °C a 1 °C/min, e mantendo-se a mesma a 250 °C durante 6h.

[00175] Etapa de impregnação/calцинаção 2b

[00176] O material da ex-etapa 2a impregnado e calcinado intermediário de cobalto/paládio/platina foi submetido às seguinte etapas de impregnação e calcinação de cobalto:

[00177] 40,9 g de uma solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ em água, tendo um teor de cobalto de 139 g/l, um teor de Pt de 0,53 g/ml, uma densidade de 1,34 g/ml e um pH de 2,9 (ajustado com amônia) foi adicionada a 40,0 g do intermediário da ex-etapa 2a impregnado e calcinado de cobalto/paládio/platina. Foi

efetuada a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo de ar de $1,6 \text{ dm}^3/\text{min}$ enquanto se elevava a temperatura de 25°C para 250°C a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, e mantendo-se a mesma a 250°C durante 6h.

[00178] O precursor de catalisador (i.e. depois da última impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para a obtenção do catalisador utilizando-se o procedimento descrito no exemplo 1, exceto que a temperatura final foi de 375°C .

EXEMPLO 9

[00179] Preparação do catalisador I de acordo com a invenção

[00180] Foi preparado um catalisador de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") de fase em suspensão de 18 g Co/0,011 g Pd/0,023 g Pt/100 g (1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150) sobre um suporte formatado previamente modificado particulado de 1,5 g Si/100g Puralox SCCa 2/150 (marca comercial) utilizando três etapas seqüenciais de preparação de fase em suspensão aquosa e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado em uma mistura de ar/nitrogênio.

[00181] Esta preparação foi feita por intermédio de duas etapas de preparação: a primeira etapa de preparação utilizou um composto de cobalto orgânico, enquanto a segunda etapa de preparação, um composto de cobalto inorgânico. A preparação com o composto de cobalto orgânico na primeira etapa de preparação foi repetida uma vez (i.e. impregnações 1a e 1b).

[00182] Especialmente, o catalisador foi preparado como se segue:

[00183] Preparação da solução de impregnação 1

[00184] Foi preparada uma solução de citrato de cobalto e amônio contendo 125 g/l de cobalto, dissolvendo-se hidróxido de cobalto em uma solução de ácido cítrico, com uma relação em peso água/ácido cítrico/hidróxido de cobalto de 1/1/ 0,44. Depois do hidróxido de cobalto ser completamente dissolvido, foi ajustado o pH da solução para 7 utilizando-se amônia. Na solução resultante foi adicionado nitrato de tetramina paládio para resultar em uma relação em peso paládio:cobalto de 0,0015:1 na solução final.

[00185] Etapa de impregnação/calцинаção 1a

[00186] 13,0 g de solução de impregnação 1 e 40 g de água foram adicionadas a 50,0 g de suporte formatado previamente modificado de 1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150 e foi feita a secagem a vácuo.

[00187] O suporte impregnado a seco foi calcinado em um reator de leito fluidizado aquecendo-se o material até 300°C com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, em um fluxo de nitrogênio de 2 dm³_n/min. Nestas condições, a exotermia resultante da combustão de orgânicos é aproximadamente de 30°C. Tão logo se inicia a combustão, a temperatura de entrada de gás é reduzida e ajustada para produzir uma temperatura de reação de 300 -310°C. A fase de combustão levou 2h, após o que a calcinação foi considerada como sendo completada.

[00188] Etapa de impregnação/calцинаção 1b

[00189] 20,8 g de solução de impregnação 1 foram adicionadas a 40,0 g do intermediário ex-etapa 1a impregnado e calcinado de cobalto/paládio, e foi feita a secagem a vácuo.

[00190] O suporte impregnado a seco foi calcinado em um reator de leito fluidizado aquecendo-se o material até 300°C com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, em um fluxo de 2 dm³_n/min com 1,6% (em volume) de oxigênio. Nestas condições, a exotermia resultante da combustão de orgânicos é aproximadamente de 30°C. Tão logo se inicia a combustão, a temperatura de entrada de gás é reduzida e ajustada para produzir em uma temperatura de reação de 300 -310°C. A fase de combustão levou 3,5 horas, após o que a calcinação foi considerada como sendo completada.

[00191] Etapa de impregnação/calцинаção 2

[00192] O material impregnado e calcinado intermediário de cobalto/paládio da ex-etapa 1b foi submetido à seguinte terceira etapa de impregnação e calcinação de cobalto:

[00193] 42,4 g de uma solução de Co(NO₃)₂.6H₂O e Pt(NH₃)₄.(NO₃)₂ em água, tendo um teor de cobalto de 143 g/l, um teor de Pt de 0,54 g/ml, uma densidade de 1,34 g/ml e um pH de 2,8 (ajustado com amônia) foi adicionada a 30,0 g do

intermediário impregnado e calcinado de cobalto/paládio da etapa 1b.

[00194] Foi efetuada a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo de ar de 1,6 dm³_n/min, enquanto se aumentava a temperatura de 25°C para 250°C a 1°C/min mantendo-se a mesma a 250°C durante 6h.

[00195] O precursor de catalisador (i.e. depois da última impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para obter-se o catalisador usando o procedimento descrito no exemplo 1, exceto que a temperatura final foi de 375°C.

[00196] Os catalisadores H e I foram testados em relação ao desempenho na síntese Fischer-Tropsch exatamente na mesma base que para os catalisadores A, B e C descritos aqui anteriormente. Os resultados são apresentados na tabela 3.

[00197] TABELA 3: Teor de cobalto, tamanho de cristalito de óxido de cobalto, e atividade relativa Fischer-Tropsch (FT) para os catalisadores A, H e I

	Catalisador H	Catalisador I	Catalisador A
Teor de cobalto antes da redução [%massa]	23	18	21
Tamanho do cristalito XRD do precursor de óxido antes da redução [nm]	12	7	15
Atividade relativa FT	143	138	100

[00198] Com surpresa, portanto, verificou-se que quando durante a primeira etapa de preparação é utilizado um complexo/composto de cobalto orgânico, seguido em uma segunda etapa de preparação por impregnação com um sal de cobalto, é obtido um catalisador tendo uma atividade Fischer-Tropsch aumentada. Isto possivelmente é devido à alta dispersão de cobalto (metal e/ou óxido), e ao mesmo tempo, uma carga de cobalto elevada desejada.

[00199] A invenção supera assim os problemas associados com processos conhecidos para a preparação de catalisadores Fischer-Tropsch onde, por um lado,

podem ser obtidas dispersões elevadas de cobalto sobre o suporte do catalisador e quando se utiliza carga baixas de metal, e por outro lado, para muitas reações de síntese Fischer-Tropsch, as cargas baixas de cobalto não produzem a atividade elevada desejada. Até então, quando se tentou aumentar a carga de cobalto, a dispersão do metal, com frequência, foi reduzida até níveis inaceitáveis. Com surpresa foi, portanto, verificou-se que este problema foi evitado com o processo da invenção atual.

EXEMPLO 10

[00200] Preparação do catalisador J de acordo com a invenção

[00201] Um catalisador de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") de fase em suspensão de 25 g Co/0,075 Pt/100 g (1,5 g Si/100g Puralox SCCa 2/150) foi preparado sobre um suporte formatado previamente particulado modificado de 1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150 usando duas etapas seqüenciais de preparação de fase em suspensão e secagem, seguido pela calcinação direta em leito fluidizado ao ar.

[00202] Esta preparação foi feita por meio de duas etapas de preparação: a primeira etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto orgânico e um solvente orgânico, enquanto a segunda etapa de preparação incluiu uma só etapa de impregnação com um composto de cobalto inorgânico e água como solvente.

[00203] Especialmente, o catalisador foi preparado como se segue:

[00204] Etapa de impregnação/calcinação 1

[00205] 43 g de $\text{Co}(\text{acac})_2$ (i.e. acetil acetato de cobalto; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) e 0,049 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ foram dissolvidas em 120 ml de tolueno. Foram então adicionadas nesta solução 100 g de suporte formatado previamente modificado de 1,5 g Si/100g Puralox SCCa 2/150. Foram efetuadas a impregnação de fase em suspensão orgânica e a secagem a vácuo.

[00206] Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado utilizando-se um fluxo contínuo de ar de 1,5 dm^3/min , enquanto se aumentava a temperatura de 25°C para 250°C a 1°C/min e mantendo-se a mesma a 250°C durante 6h.

[00207] Etapa de impregnação/calцинаção 2

[00208] 100 g deste material calcinado intermediário foram submetidas à seguinte segunda etapa de impregnação e calcinação de cobalto/platina: 69,5 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 100 ml de água destilada e foram adicionadas nesta solução 0,087 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (dissolvidas em 10 ml de água destilada), e foram adicionadas 100 g do intermediário do ex-primeiro de cobalto/platina impregnado e calcinado. Foram executadas a impregnação de fase em suspensão aquosa e a secagem a vácuo. Este intermediário seco a vácuo foi submetido diretamente a uma etapa de calcinação em leito fluidizado de acordo com o seguinte procedimento, utilizando-se um fluxo contínuo de ar de $1,7 \text{ dm}^3/\text{min}$, enquanto se aumentava a temperatura de 25°C para 250°C a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantendo-se a mesma a 250°C durante 6h.

[00209] O precursor de catalisador (i.e. depois da segunda impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para obter-se o catalisador, usando o mesmo procedimento descrito no exemplo 1.

[00210] TABELA 4: Teor de cobalto e tamanho de cristalito de óxido de cobalto para os catalisadores A, B, C e J

	Catalisador A	Catalisador B	Catalisador C	Catalisadores J
Teor de cobalto antes da redução [%massa]	21	18	18	18
Tamanho do cristalito XRD do precursor de óxido antes da redução [nm]	15	7	7	9

EXEMPLO 11

[00211] Hidrogenação de ácido graxo

[00212] O desempenho da hidrogenação do (catalisador B) foi determinado pela hidrogenação de 150 g de ácido graxo de sebo (valor de iodo 50,6). Foram executadas corridas do catalisador em uma autoclave de 300 ml utilizando-se

aproximadamente 830 mg de catalisador de cobalto reduzido previamente, de tal forma que o teor de cobalto no reator era de 0,1% em peso. As reações foram executadas em uma pressão de hidrogênio de 20 bar (2000 kPa), uma temperatura de 200 °C e uma velocidade de agitação de 1600 rpm.

[00213] O consumo de hidrogênio foi monitorado durante 4h. Além disso, o valor final de iodo foi medido pelo método Wijs, conforme descrito no "A.O.C.S. Official Method Cd 1-25 (1990)".

[00214] O catalisador propiciou uma conversão de 56% da amostra de ácido graxo depois de 4h. Isto resultou em um valor final de iodo de 22,5.

[00215] Os resultados são apresentados na tabela 5.

[00216] TABELA 5

Tempo (minutos)	Consumo de H ₂ (l)	% de conversão	Valor de iodo
0	0,0	0	50,9
20	0,93	14	44
40	1,55	23	39,3
80	2,50	36	32,3
160	3,42	50	25,5
240	3,81	56	22,5

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um precursor de catalisador, incluindo:

em uma primeira etapa de preparação, a impregnação de um suporte de catalisador particulado com um composto de cobalto orgânico em um líquido carreador, para formar um intermediário impregnado e a calcinação do intermediário impregnado, em uma temperatura de calcinação que não está acima de 400°C para obter-se um intermediário calcinado; e

posteriormente, em uma segunda etapa de preparação, a impregnação do intermediário calcinado da primeira etapa de preparação, com um sal de cobalto inorgânico em um líquido carreador, para obter-se um suporte impregnado, parcialmente secando o suporte impregnado, e a calcinação do suporte impregnado parcialmente seco em ar a uma temperatura de calcinação de 200°C a 350°C para obter-se o precursor de catalisador, o processo caracterizado pelo fato de que nenhum sal de cobalto inorgânico usado na segunda etapa de preparação está presente durante a primeira etapa de preparação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que nenhum composto de cobalto orgânico da primeira etapa de preparação está presente durante a segunda etapa de preparação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o intermediário impregnado da primeira etapa de preparação é pelo menos parcialmente seco antes da calcinação do mesmo.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de incluir, na primeira etapa de preparação, a repetição, pelo menos uma vez, da impregnação com o composto de cobalto orgânico, a secagem pelo menos parcial do intermediário impregnado e a calcinação do intermediário impregnado pelo menos parcialmente seco, para obter-se uma carga maior de cobalto no intermediário calcinado.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de incluir, na segunda etapa de preparação, a repetição pelo menos uma vez, da impregnação com o sal de cobalto inorgânico, a secagem pelo menos parcial do

suporte impregnado, e a calcinação do suporte impregnado parcialmente seco, para obter-se uma carga maior de cobalto no precursor de catalisador.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o sal de cobalto inorgânico da segunda etapa de preparação ser $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sendo dissolvido em água como líquido carreador.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 6, caracterizado pelo fato de o composto de cobalto orgânico da primeira etapa de preparação ser obtido pela reação de um composto de cobalto com um ácido orgânico, opcionalmente, na presença de uma fonte de contra íons.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de, no composto de cobalto orgânico da primeira etapa de preparação, o ácido orgânico é escolhido entre ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), ácido glucônico ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$) e EDTA; o composto de cobalto é hidróxido de cobalto; e a fonte de contra íons, quando presente, é amônia.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 6, caracterizado pelo fato de o composto de cobalto orgânico da primeira etapa de preparação ser aquele obtido pela reação de um composto de cobalto com acetil-acetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$).

10. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 6, caracterizado pelo fato de o composto de cobalto orgânico da primeira etapa de preparação ser citrato de cobalto de amônio.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 6 a 10, caracterizado pelo fato de o composto de cobalto orgânico ser dissolvido em água como líquido carreador.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 6 a 11, caracterizado pelo fato da impregnação e a secagem durante a primeira e segunda etapas de preparação serem executadas acima de 25°C , e em pressão sub-atmosférica.

13. Processo para preparar um catalisador, caracterizado pelo fato de que inclui preparar um precursor de catalisador conforme definido na reivindicação 1; e reduzir o precursor de catalisador para obter-se, desse modo, o catalisador.

14. Processo de síntese de hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de que compreende preparar um catalisador usando o processo como definido na reivindicação 13; e contatar hidrogênio com monóxido de carbono a uma temperatura acima de 100°C e uma pressão de pelo menos 10 bar com o catalisador assim preparado, para produzir hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenados de hidrocarbonetos.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de ser um processo de Fischer-Tropsch de leito em suspensão para a produção de um produto de cera.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que inclui uma etapa de hidro processamento para converter os hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenados para produtos químicos e/ou combustíveis líquidos.

17. Processo de hidrogenação, caracterizado pelo fato de compreender a preparação de um catalisador usando o processo como definido na reivindicação 13; e contatar hidrogênio e um composto orgânico com o catalisador assim preparado, para hidrogenar o composto orgânico.

RESUMO

“PROCESSOS PARA PREPARAR UM PRECURSOR DE CATALISADOR E UM CATALISADOR, PROCESSO DE SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS, PRODUTOS, E, PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO”

Um processo para preparar um precursor de catalisador inclui, em uma primeira etapa de preparação, a impregnação de um suporte de catalisador particulado com um composto metálico orgânico em um líquido carreador. O metal do composto metálico orgânico é um componente catalítico ativo. É formado um intermediário impregnado, que é calcinado para obter-se um intermediário calcinado. Posteriormente, em uma segunda etapa de preparação, o intermediário calcinado da primeira etapa de preparação é impregnado com um sal metálico inorgânico em um líquido carreador. O metal do sal metálico inorgânico é um componente catalítico ativo. É obtido um suporte impregnado, e é calcinado, para obter-se o precursor do catalisador.