



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

(11) PI 0917082-0 B1

(22) Data do Depósito: 02/09/2009

(45) Data de Concessão: 30/01/2018



(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ÚTEIS NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DE CARVÃO E O CATALISADOR ASSIM OBTIDO

(51) Int.Cl.: B01J 27/02; B01J 37/02; C10G 1/00

(30) Prioridade Unionista: 02/09/2008 CO 08 091695

(73) Titular(es): UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

(72) Inventor(es): JOSÉ DE JESÚS DIAZ VELASQUEZ; YAZMIN YANETH AGAMEZ PERTUZ; LUÍS IGNACIO RODRIGUEZ VARELA; ORLANDO HERNANDEZ FANDIÑO; OSCAR ANDRÉS VILLALBA VARON; JOSÉ ALEXANDER JIMENEZ SANCHEZ

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES ÚTEIS NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DE CARVÃO E O CATALISADOR ASSIM OBTIDO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção está relacionada com um processo de preparação de catalisadores úteis na liquefação direta de carvão e o catalisador assim obtido.

ANTECEDENTES DO ESTADO DA TÉCNICA

A liquefação direta de carvão (LDC) foi desenvolvida como um processo comercial na Alemanha baseado nas investigações de Friedrich Bergius quem realizou a hidrogenação do carvão e estabeleceu que a liquefação consistia em duas reações competitivas: a) adição de hidrogeno a alta temperatura e pressão para transformar a estrutura do carvão num hidrocarboneto pesado, y b) ruptura dos hidrocarbonetos pesados. De esta maneira, a LDC é um processo no qual se converte o material carbonoso, tal como carvão, preferivelmente em combustíveis líquidos ou "petróleo sintético". Ainda que existam muitas variantes do processo, todas coincidem em que primeiro se dissolve o carvão num solvente a alta pressão e alta temperatura y logo por hidrogenação e em presença de um catalisador se obtém o combustível líquido derivado do carvão.

Em geral, o processo é realizado num reator a alta pressão e alta temperatura em presença de hidrogeno, um solvente e um catalisador reduzido a partículas ou suportado obtendo-se resíduos sólidos, petróleo sintético e gás combustível. Devido à escassez de frações ligeiras de petróleo, na última década tem havido a necessidade de processar cada vez frações mais pesadas de petróleo e de reativar os estudos sobre a transformação do carvão a combustíveis líquidos com a finalidade de dar um maior aproveitamento deste recurso e prover

uma opção viável para a obtenção de produtos energéticos alternativos.

Ainda que se tem feito muitas investigações acerca deste tema, diversos autores [STOHL F., DIEGERT K.V. (1994) Development of standard direct coal liquefaction activity tests for fine particle size, iron based catalysts. Energy & Fuels 8, 117-123; PRIYANTO U., SAKANISHI K., OKUMA O., SUMBOGO MURTI S., WATANABLE I., KORAI Y., MOCHIDA I. (2001) Optimization of two-stage liquefaction of Tanito Harem coal with FeNi catalyst supported on carbon black Energy & Fuels 15, 856-862; RINCÓN J.M., ANGULO R. (1986) Petroleum heavy oil mixtures as a source of hydrogen in the liquefaction of Cerrejon coal. Fuel 65 (7) 899-902] encontraram que as condições de operação requeridas para que o processo seja eficiente dependem fortemente da temperatura de reação, do tipo de carvão, do solvente e do catalisador. Devido a que os catalisadores afetam significativamente a LDC, atualmente é de grande interesse o desenvolvimento de novos catalisadores altamente ativos e seletivos, de baixo custo e ambientalmente amigáveis.

De acordo com Gözmen B. e colaboradores (2002. Direct liquefaction of high-sulfur coals. Energy & Fuels 16, 1040-1047), o catalisador de liquefação deve, além de ser efetivos nas reações de hidrocraqueamento, estabilizar os radicais livres que se formam durante a decomposição térmica (termólise), remover eficientemente os hetero-átomos da estrutura do carvão, hidrogenar os sítios apropriados no carvão e hidrogenar as moléculas do solvente.

Em geral, para o processo LDC é preferível que o catalisador esteja bem disperso no suporte porque permite um contacto mais íntimo com o carvão. A forma, as condições e os parâmetros de preparação dos catalisadores são

importantes porque determinam as propriedades do mesmo de tal forma que se possa controlar a reação desde o ponto de vista de promover a dissolução inicial do carvão e reduzir as reações indesejáveis.

No processo LDC utiliza-se um catalisador ou uma combinação de catalisadores para facilitar o rompimento da estrutura do carvão e/ou a hidrogenação dos fragmentos estruturais. Em presença de um catalisador que contem preferivelmente como fase ativa sulfuretos de molibdênio, ferro, cobalto, níquel e/ou tungstênio, na LDC promovem-se as reações de transferência de hidrogeno, donde ocorre a dissociação do hidrogeno molecular em átomos de hidrogeno ativo que estabilizam os radicais realizando a hidrogenólise ou o hidrocrackeamento. Isto constitui uma das funções mais críticas do catalisador na fase inicial da liquefação assim como a prevenção das reações de polimerização regressivas que conduzem à formação de resíduos resistentes de alto peso molecular.

A incorporação dos catalisadores bimetálicos no processo LDC é promissória porque se demonstrou o efeito sinérgico do sistema Fe-Mo. Adicionalmente, no estado da arte revelam-se estudos donde preferem os materiais baseados em ferro altamente disperso y ultrafino, no qual, o catalisador se prepara por impregnação in-situ de sulfuro de ferro a partir de una mistura de uma solução de Na_2S com uma solução de FeCl_3 ou de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; com este método produz-se um precipitado de sulfureto de ferro sobre o suporte; algumas vezes realiza-se o pré-tratamento da superfície com um surfactante que aumenta a dispersão do catalisador.

Um exemplo do anterior pode ser encontrado na patente US 5 168 088

donde se revela um catalisador de ferro finamente dividido ou um precursor de catalisador que é adsorvido sobre a superfície de um carvão reduzido a partículas nas etapas iniciais da LDC ou de uma hidrogenação de carvão. O método consiste em precipitar ou depositar um precursor de catalisador, o qual é um óxido de ferro hidratado (FeOOH), diretamente sobre a superfície de carvão desde uma mistura de pasta húmida. Dentro dos precursores da forma ativa do catalisador, além do FeOOH , pode-se mencionar o sulfureto de ferro insolúvel tal como pirita. Às temperaturas elevadas que se requerem para o processo, o precursor do catalisador (FeOOH) reage com H_2S ou CS_2 para converter o Fe a uma forma ativa de pirrotite, Fe_{1-x}S onde x está entre 0,1 e 0,2. Apesar de que o carvão contem enxofre é necessário fornecer H_2S o CS_2 ao reator para ativar completamente o catalisador de ferro.

A patente US 6 258 259 revela um material de sulfureto de ferro de alta pureza finamente reduzido a partículas e o processo para obter o mesmo. Nesta invenção encontrou-se que alguns compostos sintetizados que contêm FeS_2 como componente principal, exibem excelente atividade catalítica em processos de hidrogenação, especialmente quando são utilizados como catalisadores para a liquefação de carvões. O material de sulfureto de ferro é caracterizado por estar composto de 85 a 100% em peso de FeS_2 , de 0 a 5 % em peso de Fe_{1-x}S onde x é 0 a 0,2; de 0 a 5% em peso de Fe_3O_4 e de 0 a 10% de FeSO_4 . O processo de obtenção do material compreende introduzir sulfureto de ferro mono-hidratado e um composto de enxofre numa quantidade não menor que a estequiométrica numa zona de leito fluidizado de um forno no qual se fluidiza o ar, queima-se e reagem os componentes entre 623 e 903 K e a uma pressão de 101,33 kPa.

A patente US 4 441 983 revela um processo para a liquefação de um material carbonoso sólido a pressão e temperatura elevada em presença de um solvente (para o material carbonoso), hidrogênio e um catalisador de hidrogenação para produzir produtos predominantemente líquidos, donde melhora compreende o uso de um catalisador de hidrogenação de sulfureto de zinco ativado, dita ativação é realizada submetendo o sulfureto de zinco pré-formado a uma atmosfera de hidrogênio a mais de 755 K num solvente e em ausência de material carbonoso. Preferivelmente, a ativação é realizada na presença de outros sulfuretos para evitar a redução do sulfureto de zinco durante a sequência de ativação.

A maioria dos catalisadores utilizados na LDC utiliza sulfuretos metálicos, tal como a pirita, a qual é muito ativa no processo de hidrogenação devido a que favorecem a transferência de hidrogênio gasoso à matriz carbonosa. Adicionalmente, na LDC se usam convencionalmente catalisadores baseados em ferro suportados sobre óxido de alumínio (alumina), zeólitas, carvão ativado entre outros, com a conseqüente incorporação de um segundo metal como o níquel, cobalto, tungstênio y molibdênio como promotores do catalisador. No entanto, apesar de todas as técnicas existentes para a produção de catalisadores de liquefação, é de grande interesse o desenvolvimento de novos catalisadores altamente ativos e seletivos, de baixo custo e ambientalmente amigáveis.

A atividade catalítica se tem atribuído ao melhoramento da dispersão sobre a superfície do carvão. O catalisador altamente disperso provê um contacto efetivo com o solvente e o carvão, mesmo a baixas concentrações de fase ativa, reduzindo as limitações difusas intra-partícula e, além do mais, provê contacto efetivo com os produtos líquidos primários provenientes da liquefação do carvão.

Adicionalmente, a introdução de sulfureto de hidrogeno incrementa a liquefação dos carvões.

Tradicionalmente, os sulfuretos de metais de transição são obtidos ao fazer reagir um sal precursor de dito metal com uma fonte de enxofre que pode ser selecionada de CS₂, H₂S, compostos orgânicos que contêm enxofre de tipo mercaptanos ou sulfuretos em condições severas de pressão e temperatura. A ativação destes pré-catalisadores é realizada em presença de hidrogeno a altas pressões que podem estar compreendidas entre 5 e 10 MPa e a temperaturas entre 523 e 753 K.

Devido à severidade nas condições de pressão e temperatura para a obtenção de sulfureto de metal, este processo resulta custoso e não é amigável com o meio ambiente já que as condições de utilização dos compostos de enxofre e, mais especialmente, a utilização de gases como CS₂, H₂S implicam cuidados especiais. É bem conhecido que o H₂S, o qual, é o mais usado neste processo, é um gás incolor inflamável, corrosivo, que em altas concentrações pode ser venenoso e portanto necessita de uma segurança na fábrica de produção que eleva os custos da obtenção dos catalisadores.

É importante notar que se estão fazendo esforços consideráveis para proporcionar um processo de preparação do catalisador que diminuía o custo para que a sua comercialização seja viável; uma opção para reduzir estes custos poderiam ser aqueles processos desenvolvidos nos quais não se usam substâncias corrosivas como o H₂S ou nos quais se melhorem os rendimentos para produtos líquidos, a qualidade dos produtos destilados, a atividade, a seletividade e a estabilidade do catalisador, a quantidade de solvente requerida e o

uso de condições de reação menos severas.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A figura 1 mostra o diagrama esquemático da obtenção do catalisador metal-tioureia para a Liquefação Direta de Carvão (LDC).

5 A figura 2 mostra três microfotografias SEM do coque. A figura 2a é uma microfotografia a 60X, a figura 2b a 600X e a figura 3b a 500X.

A figura 3 mostra duas microfotografias SEM do catalisador CoS/coque. A figura 3a é uma microfotografia a 60X, a figura 3b a 800X.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 Um objetivo da presente invenção é um processo melhorado de obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão.

O processo realizado na presente invenção tem a vantagem que inclui etapas com condições menos severas porque evita o passo de sulfetação com H₂S, C₂S ou Na₂S. Este processo melhorado via impregnação de um composto de coordenação metal-tioureia sobre um material carbonoso tipo coque ou carvão
15 ativado em condições específicas de temperatura y pressão, está constituído por três partes: primeiro prepara-se o composto de coordenação, segundo se realiza a impregnação de uma solução do composto de coordenação sobre o suporte e terceiro trata-se termicamente o material obtido da impregnação.

20 No processo da presente invenção e de acordo com o diagrama esquemático da figura 1, se adiciona uma solução aquosa de um sal precursor de metais de transição (1) a uma solução de tioureia (2) num tanque donde se realiza a mistura (3) para realizar a reação e obter o composto de coordenação correspondente (4). Dita adição é realizada lentamente de acordo com um

procedimento gota a gota ou com um fluxo entre 0,5 e 1 mL/min; a relação molar metal:tioureia é de 1:2 a 1:5. A temperatura para a qual se realiza a mistura pode ser selecionada entre 290 e 307 K.

Uma modalidade preferida da invenção utiliza coque como suporte no processo da presente invenção. Quando o suporte é um material carbonoso coquizado se seleciona um tipo de carvão coquizável (capaz de produzir o coque) (5) e se submete a moagem e peneira (6) até um tamanho de partícula menor a 3 mm, preferivelmente menor a 1 mm. O carvão grosso ou de maior tamanho (7) se recicla à corrente (5). O carvão fino (8) se coquiza num forno (9) aquecendo a uma rampa de 20 K/min até temperaturas selecionadas entre 973 e 1473 K durante 2 h. O coque incandescente (10) se apaga (11) com uma corrente de água (12) para evitar a oxidação do material e se submete a secagem (13). O suporte, material carbonoso ou coque assim preparado (14) se desgaseifica (15) a temperaturas entre 288 e 303 K por vácuo e com aplicação de ultra-som durante um intervalo de tempo entre 15 e 60 min.

A impregnação do suporte (16) se realiza adicionando uma solução do composto de coordenação metal-tiourea (4) a um fluxo entre 0,5 e 2,0 mL/min. Esta adição se realiza a temperatura ambiente (entre 288 e 303 K) e em condições de vácuo em presença de agitação ultra-sônica durante 30 min. Dita agitação permite obter uma alta dispersão do composto de coordenação sobre o suporte do catalisador.

Finalmente, o pré-catalisador (17) se ativa (18) por aquecimento a temperaturas selecionadas entre 420 e 460 K durante um período de tempo compreendido entre 4 a 8 h a pressão atmosférica; como consequência deste

tratamento ocorre a decomposição térmica do composto de coordenação produzindo o sulfuro metálico que é a fase ativa do catalisador sobre a superfície do suporte.

Noutra modalidade preferida da presente invenção, outro suporte útil na
5 preparação do catalisador pode ser selecionado de um material carbonoso tipo carvão ativado com uma área superficial compreendida entre 800 a 1200 m²/g, um conteúdo de matéria volátil entre 2,0 e 7,0% em peso, base seca e entre 1,0 e 3,0% de cinzas em peso, base seca; além disso, com um conteúdo de carbono que oscila entre 90 a 95% em peso, um conteúdo de enxofre entre 0,6 e 1,0 % em
10 peso.

Uma das vantagens mais importantes do processo da presente invenção frente ao estado da técnica é que se encontra constituído por uma serie de etapas com condiciones específicas na seqüência descrita anteriormente; fatores que são determinantes para alcançar os objetivos propostos de reduzir os custos,
15 desenvolver processos ambientalmente amigáveis nos quais não se usam substâncias corrosivas como o H₂S e o uso de condições de reação menos severas.

Numa modalidade preferível do processo da presente invenção se obtém o material que se utiliza como suporte do catalisador. Esta preparação do
20 suporte se realiza com uma prévia seleção do carvão com propriedades coquizáveis e segue-se o procedimento descrito, o qual se realiza em condições e parâmetros estudados no grupo de investigação. O coque foi selecionado como suporte destes catalisadores já que pela sua estabilidade térmica pode apresentar características importantes para ser aplicado na liquefação direta de carvão dadas

as condições drásticas da reação. Não obstante, no desenho de catalisadores, a norma geral revelada no estado da arte é utilizar suportes com alta área superficial. No desenvolvimento desta investigação foi encontrado que este parâmetro não influi de maneira determinante na liquefação do carvão nem na seletividade aos produtos líquidos. De acordo aos estudos realizados e como resultado da investigação pode ser concluído que a vantagem do suporte selecionado de um material carbonoso estabilizado termicamente radica em que é mais afim com a macroestrutura do carvão a liquidificar facilitando a difusão das macromoléculas até aos sítios ativos.

Outro objetivo da presente invenção é um catalisador útil para a liquefação direta de carvão. O catalisador da presente invenção compreende uma fase ativa que é um sulfureto de metal de transição, donde o metal de transição pode ser selecionado de molibdênio, ferro, níquel ou cobalto ou misturas de estes. Esta fase ativa se encontra suportada sobre um material carbonoso que foi submetido a tratamento térmico para estabilizá-lo de tal forma que seja inerte nas condições do processo LDC.

Numa realização preferida, o sulfureto de metal de transição se obtém via formação de um composto de coordenação de metal-tiourea. O material utilizado como suporte pode ser preferivelmente coque com um conteúdo de carbono que oscila entre 90 a 95% em peso, um conteúdo de enxofre entre 0,6 e 1,0 % em peso, base seca; um conteúdo entre 0,5 e 1% em peso, base seca de matéria volátil, e de 7 a 10% em peso, base seca de cinzas.

O conteúdo de enxofre em massa depositado como fase ativa se encontra entre 1 e 5% em peso em base seca y livre de cinzas. De acordo com a

análise de microscopia eletrônica de varredura com uma micro-sonda acoplada (SEM/EDX), a quantidade de enxofre depositada na superfície é de 1 a 5% em peso e a de metal é de 1 a 5% em peso. A análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi realizada num equipamento FEI Quanta 2000 com detector SSD (detector de estado sólido; para electrões primários) acoplado a uma micro-sonda para determinar a composição química do material.

Noutra modalidade da presente invenção, o suporte pode ser seleccionado a partir de um carvão ativado que se caracteriza por ter uma área superficial de 1081 m²/g, um conteúdo de matéria volátil entre 2,0 e 7,0% em peso, base seca e entre 1,0 e 3,0% de cinzas em peso, base seca; além disso, com um conteúdo de carbono que oscila entre 90 a 95% em peso, um conteúdo de enxofre entre 0,6 e 1,0 % em peso.

Exemplos

Exemplo 1

Preparação de complexo cobalto-tiourea

Para a obtenção do composto de coordenação cobalto-tiourea, dissolveram-se 19,0 mmol de CoCl₂·6H₂O em 120 mL de 1-butanol quente, e em seguida se adicionaram lentamente 50,0 mmol de tiourea com agitação constante. A mistura foi deixada arrefecer y se adicionou benzeno até notar turbidez. O sólido obtido, de cor azul, foi filtrado e secado a temperatura ambiente.

Exemplo 2

Preparação do catalisador

Com o composto de coordenação obtido no exemplo 1, se realizou a impregnação sobre coque, adicionando uma solução de um composto de

coordenação cobalto-tiourea a um fluxo de 1,0 mL/min. Esta adição foi realizada a temperatura ambiente e em condições de vácuo em presença de agitação ultra-sônica durante 30 min. O pré-catalisador foi submetido a uma temperatura de 443 K durante um período de 6 h. O catalisador obtido apresentou uma alta dispersão com uma composição superficial de 2,2 % em peso de cobalto e 1,6% de enxofre depositado.

A figura 2a mostra uma microfotografia SEM do suporte a 60 aumentos donde se evidencia a matriz amorfa do coque. Observam-se uns grãos de cor branca (figura 2b) e umas partículas prateadas (figura 2c) que ao ser analisadas com um barrido da micro-sonda revela que os primeiros estão constituídos principalmente de Si e Al, e as segundas correspondem a materiais ricos em Fe e S. Na Tabela 1 é apresentada a análise da composição elementar EDX de 3 sítios selecionados na microfotografia do coque; o ponto de análise 1 corresponde a uma zona onde se encontra o coque, y os outros dois pontos correspondem aos sítios onde se encontra um grão branco e uma partícula prateada, respectivamente. É importante ressaltar que os dados da Tabela 1 mostram a presença de Fe e de S, e a ausência de Co e Ni no coque.

Tabela 1. Análises SEM/EDX da composição química dos sítios localizados nas microfotografias do coque.

Ponto análises	%C	%O	%Al	%Si	%S	%Fe	%Ni	%Co	%Outros
1	96,4	1,6	0,5	0,6	0,9	0	0	0	0
2	75,7	7,6	5,0	9,6	0,3	0,7	0	0	1,1
3	45,2	7,1	0,9	1,1	9,9	35,7	0	0	0

A figura 3a mostra a microfotografia do catalisador CoS/coque. A análise de barrido com a micro-sonda EDX e a composição elementar dada na Tabela 2 permite localizar os sítios (figura 3b) aonde se encontra a fase activa (conglomerados de cor branco com uma percentagem de cobalto de 2,2% e de enxofre total 2,5%, pelo que o enxofre depositado é de 1,6 %) e evidencia a composição rica em cobalto e enxofre, o que sugere a formação de CoS. Estes resultados indicam que o método proposto de preparação dos catalisadores para a liquefação direta de carvão via impregnação com complexos de metal-tioureia é uma alternativa simples e ambientalmente amigável.

Tabela 2. Análises SEM/EDX da composição química dos sítios localizados nas microfotografias do catalisador Co/coque.

Ponto análise	%C	%O	%Al	%Si	%S	%Fe	%Ni	%Co	%Outros
1	85,3	8,5	0,5	0,8	2,5	0,2	0,0	2,2	0,0

Exemplo 3

Liquefação de um carvão betuminoso do departamento de Cundinamarca, Colômbia (Yerbabuena No 1)

O carvão Yerbabuena No 1 foi triturado, moído até uma tamanho médio de partícula de 100 μm e secado a 393 K por 2 h. O carvão seco junto com tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) como solvente e o catalisador obtido mediante o procedimento do exemplo 2 foram colocados no reator, o qual foi selado e purgado varias vezes com nitrogênio antes de ser pressurizado com hidrogeno até 8,0 MPa. Posteriormente, a carga foi aquecida a uma relação 9 K/min até alcançar os 723 K com agitação de 120 rpm. A mistura foi deixada reagir

durante 1 h. Foram recuperados os produtos líquidos, sólidos e gasosos. A fração líquida foi separada por filtração e ao sólido restante se lhe realizou extração por 24 h com THF. Os insolúveis em THF foram secados a 493 K por 8 h, material ao que se denomina resíduo. Os produtos da liquefação solúveis em THF foram submetidos a uma seqüência de extrações com n-hexano e acetona. A fração solúvel em n-hexano se definiu como azeites (O), a fração insolúvel em hexano, mas solúvel em acetona, como asfaltenos (A) e a insolúvel em n-hexano e acetona, mas solúvel em THF, como pré-asfaltenos (PA).

Os resultados da conversão total do carvão (expressada como produto solúvel em THF depois da reação) e os rendimentos para os azeites, asfaltenos e pré-asfaltenos para o carvão Yerbabuena No. 1 com e sem catalisador são mostrados na Tabela 3. Os resultados mostram um efeito notavelmente benéfico do catalisador na conversão do carvão e no rendimento a azeites em detrimento dos rendimentos das frações mais pesadas, asfaltenos y pré-asfaltenos.

Tabela 3. Conversão total e rendimento das diferentes frações derivadas da liquefacção catalítica do carvão Yerbabuena No.1.

Catalisador	Conversão total (%)	Rendimento das frações ^{bslc} (%)		
		O	A	PA
Sem catalisador	45,8	15,2	18,8	11,9
CoS/coque	67,1	33,7	18,3	15,1
FeS ₂ /coque	58,3	31,3	13,4	13,6
NiS/coque	66,2	32,2	16,6	17,4

^{bslc} em base seca e livre de cinzas. O são azeites; A corresponde aos asfaltenos e PA são os pré-asfaltenos

Exemplo 4

Ensaio comparativo

Se prepararam catalisadores de ferro/ γ -alumina e níquel/ γ -alumina de acordo com o procedimento dos exemplos 1 e 2. A tabela 4 mostra o conteúdo de enxofre em massa depositado no catalisador como consequência da impregnação do suporte. O conteúdo de enxofre em massa dos catalisadores foi determinado num equipamento LECO® SC-32.

Tabela 4. Catalisadores preparados e conteúdo de enxofre depositado

Suporte	Catalisadores	%S (p/p)
γ -alumina	FeS ₂ / γ -alumina	2,6
	NiS/ γ -alumina	1,0
Coque	FeS ₂ /Coque	2,1
	NiS/ Coque	1,7

Quando se provaram os catalisadores FeS₂/ γ -alumina, FeS₂/Coque, FeS₂/Carvão ativado, NiS/ γ -alumina, NiS/Coque, NiS/ Carvão ativado, no processo LDC nas mesmas condições mostradas no exemplo 3 se obtiveram os resultados da conversão total do carvão (expressada como produto solúvel em THF depois da reação) e os rendimentos para os azeites, asfaltenos y preasfaltenos para o carvão Yerbabuena No. 1 com e sem catalisador que se mostram na Tabela 5.

Tabela 5. Conversão total e rendimento das diferentes frações derivadas da liquefação catalítica do carvão Yerbabuena No1

Catalisador	Conversão total (%)	Rendimento das frações^{bslc} (%)		
		O	A	PA
Sem catalisador	45,8	15,2	18,8	11,9
FeS ₂ / γ -Al ₂ O ₃	47,8	24,6	13,3	9,8
FeS ₂ /coque	58,3	31,3	13,4	13,6
FeS ₂ /CA	56,0	32,0	13,4	10,6

NiS/ γ -Al ₂ O ₃	48,9	22,5	14,8	11,7
NiS/coque	66,2	66,2	16,6	17,4
NiS/CA	65,8	30,9	16,2	18,7

^{bsic} em base seca e livre de cinzas. O são azeites; A corresponde aos asfaltenos e PA são os pré-asfaltenos

Para o catalisador suportado em γ -alumina a conversão total é menor ao catalisador suportado sobre coque, enquanto que o rendimento para azeites é maior para o que contém coque. O catalisador suportado no material carbonoso apresenta um aumento em redor de 25% na conversão e se duplica no rendimento para azeites, obtendo-se além do mais, um bom rendimento de asfaltenos y pré-asfaltenos. Estes resultados mostram a vantagem do suporte carbonoso que é mais afim com a macroestrutura do carvão, em comparação com uma matriz inorgânica, como a da γ -alumina. Os grandes poros do coque facilitam a difusão através do catalisador das macromoléculas derivadas da pirólise do carvão, fator que favorece muito a interação da fase ativa do catalisador com os radicais formados, impedindo que estes se recombinem, e incrementando o rendimento para os produtos líquidos.

Ainda que a presente invenção ficou descrita com as realizações preferentes mostradas, fica entendido que as modificações e variações que conservem o espírito e o alcance desta invenção são consideradas estar dentro do alcance das reivindicações adjuntas.

REIVINDICAÇÕES

1. Um processo para a obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão caracterizado porque compreende as seguintes etapas:

5 a) Preparação dos compostos de coordenação metal-tioureia a partir de adicionar uma solução aquosa de um sal precursor de um ou vários metais de transição a uma solução de tioureia, a temperatura ambiente que pode ser selecionada do intervalo compreendido entre 290 e 307 K, em que a adição do sal precursor à tioureia se realiza a um fluxo de 0,5 a 1 mL/min;

10 b) Impregnação do material carbonoso estabilizado termicamente utilizado como suporte do catalisador em vácuo e na presença de agitação ultra-sônica; e

c) Ativação do catalisador por tratamento térmico e a pressão atmosférica.

15 2. O processo para a obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão da reivindicação 1 caracterizado porque na etapa a) de preparação dos compostos de coordenação metal-tioureia, a relação molar metal:tioureia está compreendida no intervalo de 1:2 a 1:5.

20 3. O processo para a obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão da reivindicação 1 caracterizado porque na etapa a) de preparação dos compostos de coordenação metal-tioureia, a adição do composto de coordenação à solução de tioureia se realiza de acordo com um procedimento gota a gota.

4. O processo para a obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão da reivindicação 1 caracterizado porque na etapa b) a

impregnação se realiza adicionando a solução do composto de coordenação metal-tioureia a um fluxo entre 0,5 e 1,0 mL/min.

5 5. O processo para a obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão da reivindicação 1 caracterizado porque na etapa b) se realiza a uma temperatura entre 288 e 303 K.

6. O processo para a obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão da reivindicação 1 caracterizado porque na etapa b) se realiza em condições de vácuo e na presença de agitação ultra-sônica durante 30 min.

10 7. O processo para a obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão da reivindicação 1 caracterizado porque na etapa b) se obtém um pré-catalisador com alta dispersão do composto de coordenação sobre o suporte do catalisador.

15 8. O processo para a obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão da reivindicação 1 caracterizado porque na etapa b) o material carbonoso é tratado previamente a temperaturas entre 900 e 1473 K em ausência de ar e se desgaseifica a temperaturas entre 288 e 303 K em vácuo e com aplicação de ultra-som durante um intervalo de tempo entre 15 e 60 min.

20 9. O processo para a obtenção de um catalisador útil para a liquefação direta de carvão da reivindicação 1 caracterizado porque na etapa c) o pré-catalisador se submete a tratamento térmico a temperaturas selecionadas entre 420 e 460 K durante um período de tempo compreendido entre 4 a 8 h.

10. Um catalisador útil para a liquefação direta de carvão obtido pelo processo das reivindicações 1 a 9 caracterizado porque compreende:

a) uma fase ativa que é um sulfureto de metal de transição, ou misturas

de sulfuretos de metais de transição; e

b) um material carbonoso que foi submetido a tratamento de estabilização térmica de tal forma que seja inerte nas condições do processo LDC.

5 11. O catalisador da reivindicação 10 útil para a liquefação direta de carvão obtido pelo processo das reivindicações 1 a 9 caracterizado porque a fase ativa se encontra dispersa sobre o material carbonoso.

10 12. O catalisador da reivindicação 10 útil para a liquefação direta de carvão obtido pelo processo das reivindicações 1 a 9 caracterizado porque a fase ativa é um sulfureto de metal de transição e é obtida via formação de um composto de coordenação de metal-tiourea e posterior ativação térmica.

15 13. O catalisador da reivindicação 10 útil para a liquefação direta de carvão obtido pelo processo das reivindicações 1 a 9 caracterizado porque o conteúdo de enxofre em massa depositado como fase ativa se encontra entre 1 e 5% em peso em base seca e livre de cinzas.

 14. O catalisador da reivindicação 10 útil para a liquefação direta de carvão obtido pelo processo das reivindicações 1 a 9 caracterizado porque contém depositado na superfície do catalisador de 1 a 5% em peso de metal e de 1 a 5% em peso de enxofre.

20 15. O catalisador da reivindicação 10 útil para a liquefação direta de carvão obtido pelo processo das reivindicações 1 a 9 caracterizado porque o suporte é um carvão coquizado o qual é estável nas condições da LDC.

 16. O catalisador da reivindicação 10 útil para a liquefação direta de carvão obtido pelo processo das reivindicações 1 a 9 caracterizado porque o

suporte apresenta um conteúdo de carbono que oscila entre 90 a 95% em peso, um conteúdo de enxofre entre 0,6 e 1,0 % em peso, base seca; um conteúdo entre 0,5 e 1% em peso, base seca de matéria volátil, e de 7 a 10% em peso, base seca de cinzas.

- 5 17. O catalisador da reivindicação 10 útil para a liquefação direta de carvão obtido pelo processo das reivindicações 1 a 9 caracterizado porque o suporte se pode seleccionar a partir de um carvão ativado que tem uma área superficial BET de 1081 m²/g, um conteúdo de matéria volátil entre 2,0 e 7,0% em peso, base seca e entre 1,0 e 3,0% de cinzas em peso, base seca; um conteúdo
- 10 de carbono que oscila entre 90 a 95% em peso e um conteúdo de enxofre entre 0,6 e 1,0 % em peso.

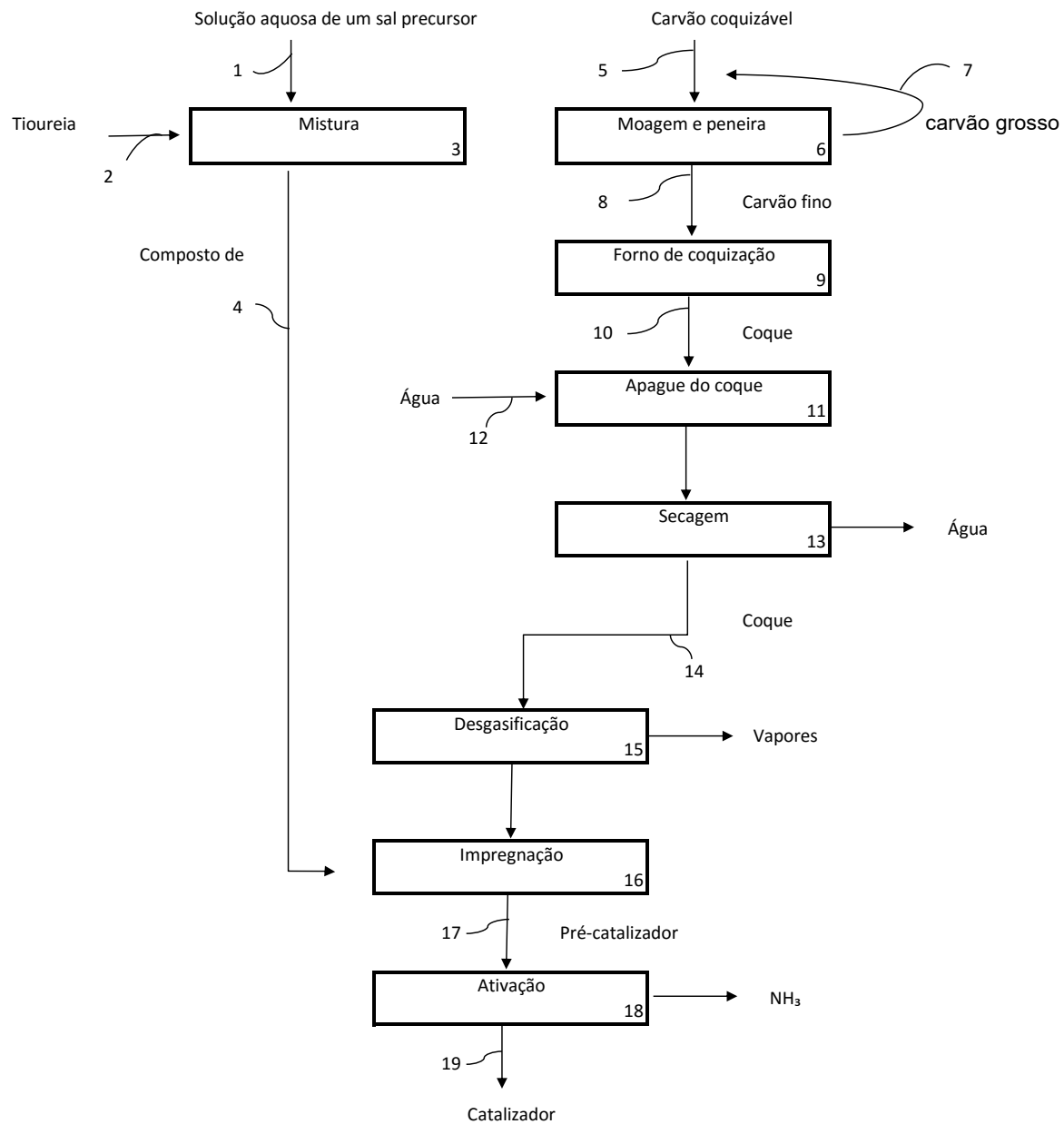


FIGURA 1

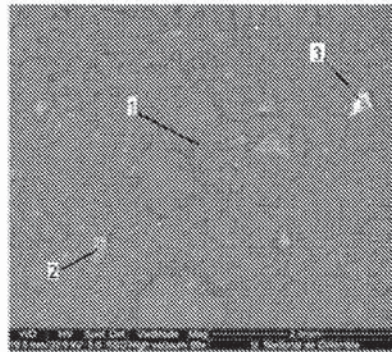


Figura 2a

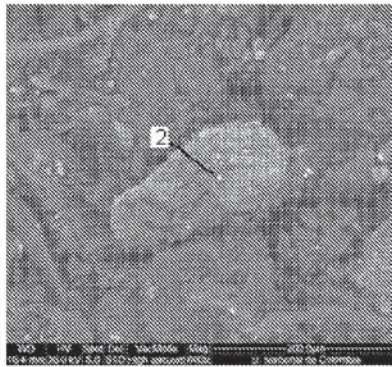


Figura 2b

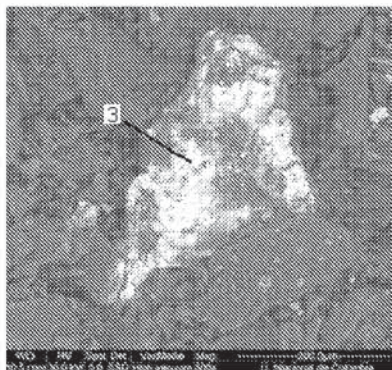


Figura 2c

Figura 2

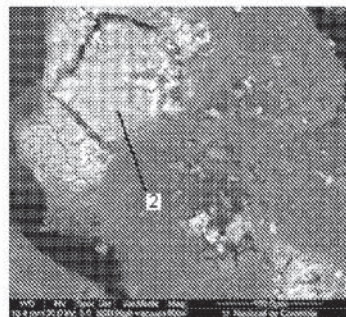
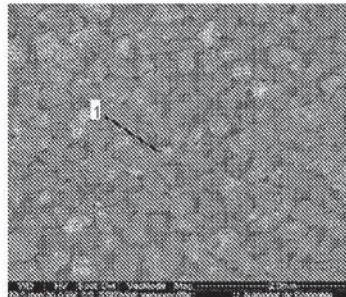


Figura 3