



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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



CARTA PATENTE N.º PI 9915344-0

Patente de Invenção

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

(21) Número do Depósito : PI 9915344-0

(22) Data do Depósito : 04/10/1999

(43) Data da Publicação do Pedido : 13/04/2000

(51) Classificação Internacional : B01J 37/02; B01J 23/75; B01J 23/89

(30) Prioridade Unionista : 05/10/1998 ZA 98/9056; 10/12/1998 ZA 98/11334

(54) Título : PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRECURSOR DE CATALISADOR

(73) Titular : SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED, Companhia Sul-Africana. Endereço: 1 Sturdee Avenue, Rosebank, Johannesburg 2196, África do Sul (ZA).

(72) Inventor : PETER JACOBUS VAN BERGE, Cientista. Endereço: 4 Keiskamma Avenue, 9573 Vaalpark, África do Sul. Cidadania: Sul Africana.; JAN VAN DE LOOSDRECHT, Cientista. Endereço: 63 Edge of the Vaal, 9573 Vaalpark, África do Sul. Cidadania: Holandesa.; ELSIE ADRIANA CARICATO, Cientista. Endereço: 24 Oosthuizen Street, 9570 Sasolburg, África do Sul. Cidadania: Sul Africana.; SEAN BARRADAS, Cientista. Endereço: Jonmar Semo Estate, 9585 Parys, África do Sul. Cidadania: Sul Africana.; BULELANI HUMPHREY SIGWEBELA, Cientista. Endereço: 9 Orange Flats, 2 Retief Street, 9570 Sasolburg, África do Sul. Cidadania: Sul Africana.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 21/10/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 21 de Outubro de 2014.

Assinado digitalmente por
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRECURSOR DE CATALISADOR".

DESCRIÇÃO

A presente invenção refere-se a catalisadores. Ela se refere em particular a um processo para a preparação de um precursor de catalisador.

De acordo com um primeiro aspeto da invenção, proporciona-se um processo para a preparação de um precursor de catalisador, processo este que compreende:

submeter, em um estágio de tratamento inicial, uma pasta compreendendo um suporte ou veículo de catalisador oxídico poroso, um componente de catalisador ativo ou um seu precursor, e água, a tratamento a temperatura elevada e a pressão sub-atmosférica, de tal modo que ocorra a impregnação do suporte ou veículo com o componente de catalisador ativo ou o seu precursor e a secagem parcial do suporte ou veículo impregnado, não continuando o estágio de tratamento inicial para além do ponto em que o suporte ou veículo impregnado possui uma perda na ignição (" LOI ") que seja inferior a 1,2 vezes a sua perda na ignição no estado de umidade incipiente (LOI_{iw});

posteriormente, em um estágio de tratamento subsequente, submeter o suporte ou veículo impregnado parcialmente seco a tratamento a temperatura elevada e a pressão sub-atmosférica, de tal modo que a temperatura no estágio de tratamento subsequente seja superior à do estágio de tratamento inicial e/ou a pressão sub-atmosférica no estágio de tratamento subsequente seja inferior à do estágio de tratamento inicial, para desse modo obter uma secagem do suporte impregnado ou veículo no estágio de tratamento subsequente mais vigorosa do que no estágio de tratamento inicial, sendo assim produzido um veículo ou suporte impregnado seco; e

calcinar o veículo ou suporte impregnado seco, para obter o precursor de catalisador.

O precursor de catalisador resultante é, na prática, sujeito a redução, de modo a obter um catalisador.

O suporte de catalisador oxídico poroso pode, em particular, estar na forma de partículas. Em princípio, pode-se utilizar qualquer suporte de catalisador oxídico disponível comercialmente. São exemplos de suportes de catalisador que podem ser utilizados a alumina (Al_2O_3) e titânia (TiO_2). Preferivelmente, o suporte possui um diâmetro médio de poros entre 8 e 50 nanômetros, mais preferivelmente entre 10 e 15 nanômetros. O volume de poros do suporte pode estar entre 0,1 e 1 ml/g, preferivelmente entre 0,3 e 0,9 ml/g. O tamanho médio de partículas pode estar entre 1 e 500 micrômetros, preferivelmente entre 10 e 250 micrômetros, ainda mais preferivelmente entre 45 e 200 micrômetros. Prefere-se a alumina para suporte, e a invenção é aqui descrita posterior e adicionalmente com referência a alumina como suporte.

Apesar de o componente de catalisador ativo poder, pelo menos em princípio, ser qualquer componente ativo de Fischer-Tropsch conhecido, tal como cobalto (Co), ferro (Fe), níquel (Ni) ou rutênio (Ru); é contudo preferido o cobalto (Co). Em particular, pode-se utilizar um precursor de cobalto. Ainda mais particularmente, é utilizado preferivelmente nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Podem-se utilizar inicialmente de 1,18xy a 1,82xy kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no estágio de tratamento inicial, onde x é o volume de poros BET do suporte de alumina em ml/g, e y é a massa do suporte de alumina a impregnar, em kg.

O processo pode incluir inicialmente a dissolução do $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na água, que preferivelmente é água destilada. Pode-se utilizar água suficiente para que o volume da solução seja superior a xyℓ, e preferivelmente seja de cerca de 2xyℓ.

Em uma versão da invenção, esta solução pode ser aquecida

até uma temperatura entre 60°C e 95°C, sendo o suporte então adicionado à solução à pressão atmosférica, para formar a pasta. A pasta pode ser misturada, preferivelmente de modo contínuo, p. ex., por meio de um parafuso rotativo interno em um secador cônico de vácuo no qual é mantida a pasta.

No estágio de tratamento inicial, pode-se então aplicar gradualmente vácuo à pasta, preferivelmente sob mistura contínua, e.g., agitação, a uma temperatura entre 60°C e 95°C, que pode ser a mesma temperatura à qual a solução é inicialmente aquecida, ou diferente daquela, Isto constitui o tratamento inicial da pasta, e é importante que o tratamento inicial seja efetuado de um modo gradual, isto é, deve ser evitada a ebulição excessiva da pasta.

A pressão sub-atmosférica ou vácuo que se aplica durante o estágio de tratamento inicial pode ser de até 20 kPa(a), isto é, entre a pressão atmosférica e 20 kPa(a). Tipicamente, o vácuo pode ser de cerca de 20 kPa(a) para uma temperatura da pasta de 60°C, e de cerca de 83 kPa(a) para uma temperatura da pasta de 95°C.

O estágio de tratamento inicial é preferivelmente continuada até que a perda na ignição ("LOI") do suporte de alumina impregnado seja 1,2 vezes a LOI_{iw} , isto é, 1,2 vezes a LOI no ponto de umidade incipiente ("iw"). A umidade incipiente ocorre quando todos os poros do suporte estão cheios com líquido e não existe excesso de umidade presente, sobre e sob o líquido necessário para encher os poros. Tipicamente, o tempo do tratamento inicial será de até 3 horas ou mais.

A perda na ignição ("LOI") é definida como a perda em % em massa observada durante a calcinação completa, isto é, durante a decomposição em Co_3O_4/Al_2O_3 , determinada experimentalmente como a perda em % em massa observada durante a calcinação a 400°C, isto é, a uma temperatura suficientemente elevada para assegurar a decomposição

quantitativa de nitrato de cobalto em Co_3O_4 , mas demasiado baixa para efetuar a formação indesejada de aluminatos de cobalto.

O valor da LOI no estado de umidade incipiente, isto é, LOI_{iw} , pode ser expresso em função do volume de poros do suporte bem como da quantidade de componente ativo de catalisador a impregnar. O volume de poros do suporte, antes da impregnação, é como estabelecido anteriormente, igual a $x \text{ ml/g}$. A quantidade de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a impregnar é M gramas por grama de material de suporte, e cairá dentro da gama: $1,18x$ a $1,82x$ gramas por grama de material de suporte. M é assim determinado pela quantidade de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ inicialmente utilizado. O valor da LOI no estado de umidade incipiente pode ser calculado como se segue:

$$\text{LOI}_{\text{iw}} = 100((0,20M + x) / (0,475M + x + 1)) \quad (1)$$

Isto mostra que a LOI no estado de umidade incipiente depende do volume de poros do suporte e da quantidade de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizada para a preparação do catalisador.

O procedimento de secagem gradual até a LOI ser de 1,2 vezes a LOI_{iw} ; assegura que cerca de 83% do nitrato de cobalto seja quantitativamente arrastado para os poros do suporte de alumina sem a ocorrência de saturação localizada, o que resulta em cristalização prematura de nitrato de cobalto,

A um ponto de umidade um pouco acima da umidade incipiente, isto é, quando a LOI do suporte de alumina impregnado é 1,2 vezes a LOI_{iw} , pode-se aplicar evacuação agressiva, isto é, capacidade de sucção aumentada da bomba de vácuo quando se utiliza bomba de vácuo, no estágio de tratamento subsequente; ao mesmo tempo, é assegurado que a temperatura do suporte seja controlada entre 60°C e 95°C . Assim, quando se utiliza um secador de vácuo, no qual está contido o suporte impregnado na forma de um leito, utiliza-se uma regulação aumentada da temperatura da parede do secador de vácuo, assegurando desse modo que a temperatura do

leito seja controlada entre 60°C e 95°C, sob mistura contínua ag. agitação. Isto constitui o tratamento subsequente em que ocorre a secagem mais poderosa do suporte impregnado. Uma vez atingido o ponto em que $LOI=1,2$ vezes LOI_{iw} , a secagem mais poderosa sob vácuo durante o estágio de tratamento subsequente prossegue preferivelmente de um modo ininterrupto, preferivelmente nas condições:

>60°C, mas não superior a 95°C, e à pressão mínima que é atingível, sendo esta pressão <20 kPa(a).

A secagem sob vácuo sob estas condições específicas deve ser mantida até que seja atingido um valor de LOI máximo necessário, claramente definido, valor esse que depende da necessidade de armazenar o material seco durante um certo período de tempo antes de ser executada a calcinação, como aqui posteriormente se descreve, e este valor máximo necessário de LOI é inferior ou igual a 0,90 vezes LOI_{iw} .

A calcinação deste suporte impregnado seco pode ser efetuada em um calcinador de leito fluidizado ou de forno rotativo, a uma temperatura entre 200°C e 300°C, preferivelmente a cerca de 250°C.

O processo envolve assim a utilização de uma pasta, isto é, um excesso de umidade, para atingir impregnação do suporte; posteriormente, a secagem do suporte impregnado de um modo gradual durante o estágio de tratamento inicial até 1,2 vezes LOI_{iw} ; após o que, é efetuada a secagem mais poderosa do estágio de tratamento subsequente até se atingir o valor máximo necessário de LOI,

Pode-se utilizar inicialmente nitrato de cobalto suficiente para obter uma carga de cobalto entre 5 g de Co/100 g de suporte e 70 g de Co/100 g de suporte, preferivelmente entre 20 g de Co/100 g de suporte e 40 g de Co/100 g de suporte, mais preferivelmente entre 25 g de Co/100 g de suporte e 35 g de Co/100 g de suporte.

A carga máxima de cobalto atingível em uma única etapa de

impregnação do suporte conforme anteriormente descrito, é dada na Tabela 1:

TABELA 1: Correlação entre o volume de poros e a carga máxima de cobalto atingível

Volume dos poros do suporte (isto é, antes da primeira etapa de impregnação)		Carga máxima de cobalto atingível
0,90	ml/g	32,4 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,89	ml/g	32,0 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,88	ml/g	31,7 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,87	ml/g	31,3 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,86	ml/g	31,0 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,85	ml/g	30,6 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,84	ml/g	30,2 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,83	ml/g	29,9 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,82	ml/g	29,5 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,81	ml/g	29,2 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,80	ml/g	28,8 g de Co/100 g de Al_2O_3

5 A carga de cobalto ótima é definida como a carga máxima de cobalto à qual a utilização de cobalto é ainda ótima. No caso da aplicação de Fischer-Tropsch dá um catalisador de Co/ Al_2O_3 , determinou-se que existia uma proporcionalidade direta entre a carga, de cobalto e a produtividade do catalisador, até uma carga de cobalto de 30 g de Co/100 g de Al_2O_3 , para um
10 material de suporte de Al_2O_3 , com um volume de poros de cerca de 0,5 ml/g, e um diâmetro médio de poros de 12 nanômetros.

É evidente da Tabela 1 que não pode ser atingida uma carga ótima de cobalto de 30 g de Co/100 g de Al_2O_3 , em um material de suporte de Al_2O_3 , com um volume de poros de 0,5 ml/g, em uma única etapa de
15 impregnação. De modo a atingir uma carga de cobalto de 30 g de Co/100 g

de Al_2O_3 em uma única etapa de impregnação, é necessário um material de suporte de Al_2O_3 com um volume de poros mínimo de 0,84 ml/g. De acordo com a invenção, o precursor de catalisador calcinado obtido a partir da primeira etapa, ou etapa inicial, de impregnação anteriormente mencionada, (isto é, 18,4 g de Co/100 g de Al_2O_3 no caso de um material de suporte com um volume de poros de 0,5 ml/g), tem que ser submetido a uma impregnação, secagem e calcinação adicionais, em uma segunda etapa de impregnação. A segunda etapa de impregnação pode então compreender:

submeter, em um estágio de tratamento inicial, uma pasta compreendendo o material calcinado da primeira etapa de impregnação; um componente de catalisador ativo, ou um seu precursor; e água, a tratamento a temperatura elevada e a pressão sub-atmosférica, de tal modo que ocorra a impregnação do material calcinado com o componente de catalisador ativo ou o seu precursor e a secagem parcial do material impregnado, não continuando o estágio de tratamento inicial para além do ponto em que o material impregnado possui uma LOI que seja inferior a 1,2 vezes a sua LOI_{iw} ,

posteriormente, em um estágio de tratamento subsequente, submeter o material impregnado parcialmente seco a tratamento a temperatura elevada e a pressão sub-atmosférica, de tal modo que a temperatura no estágio de tratamento subsequente seja superior à do estágio de tratamento inicial e/ou a pressão subatmosférica no estágio de tratamento subsequente seja inferior à do estágio de tratamento inicial, para desse modo obter uma secagem do material impregnado no estágio de tratamento subsequente mais vigorosa do que no estágio de tratamento inicial, sendo assim produzido um material impregnado seco; e

calcinar o material impregnado seco, para obter o precursor de catalisador.

Como também anteriormente descrito, o precursor de catalisador é, na prática, reduzido, para obter um catalisador.

Quando se utiliza um precursor de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na primeira etapa de impregnação, então, utiliza-se preterivelmente o mesmo precursor na segunda etapa de impregnação. A quantidade de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizada durante a segunda etapa de impregnação pode ser de $1,18x_1y_1$ a $1,82x_1y_1$ kg, onde x_1 é o volume de poros BET do material calcinado proveniente da primeira etapa de impregnação, em ml/g , e y_1 é a massa de material calcinado proveniente da primeira etapa de impregnação, a impregnar na segunda etapa de impregnação, em kg. Esta gama de nitrato de cobalto permite que a flexibilidade limitada relativamente à carga de cobalto do catalisador resultante seja alargada por manipulação do suporte. Por exemplo, quando se utiliza inicialmente alumina como material de suporte, a Tabela 2 proporciona a correlação entre o volume de poros da alumina de partida, isto é, x ml/g , e a carga máxima de cobalto atingível, estimada empiricamente, em um procedimento de impregnação de dois etapas, como anteriormente se descreveu.

TABELA 2: Correlação entre o volume de poros e a carga máxima de cobalto atingível

Volume dos poros do suporte (isto é, antes da primeira etapa de impregnação)	Carga máxima de cobalto atingível
0,50	35,5 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,49	34,7 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,48	33,9 g de Co/100 g de Al_2O_3
4,47	33,1 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,46	32,4 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,45	31,6 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,44	30,8 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,43	30,1 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,42	29,3 g de Co/100 g de Al_2O_3

0,41	28,6 g de Co/100 g de Al_2O_3
0,40	27,8 g de Co/100 g de Al_2O_3

Por exemplo, se o objetivo for um catalisador final possuindo uma carga de cobalto de 30 g de Co/100 g de Al_2O_3 , o suporte de alumina de partida tem que ter um volume de poros $\geq 0,43 \text{ ml/g}$.

Esta quantidade de nitrato de cobalto pode ser inicialmente dissolvida em água, que é preferivelmente água destilada, Pode-se utilizar água suficiente para que o volume da solução seja $>x_1y_1\ell$, preferivelmente cerca de $2x_1y_1\ell$. Esta solução pode então ser aquecida a uma temperatura entre 80 e 98°C. A esta solução, adiciona-se o inventário final de y_1 kg do material da primeira etapa de impregnação, isto é, o precursor de catalisador proveniente da primeira etapa de impregnação e de calcinação, pode ser adicionado à pressão atmosférica, enquanto a mistura contínua da pasta é mantida, p. ex. por meio de um parafuso interno rotativo em um secador de vácuo cônico.

No estágio de tratamento inicial da segunda etapa de impregnação, pode-se então aplicar gradualmente vácuo à pasta, preferivelmente sob mistura contínua, p. ex. agitação, a uma temperatura entre 60 e 95°C, que pode ser igual à temperatura à qual a solução é inicialmente aquecida, ou diferente desta. Isto constitui o estágio de tratamento inicial da pasta, e é importante que o tratamento inicial seja efetuado de um modo gradual, isto é, deve ser evitada a ebulição excessiva da pasta.

O estágio de tratamento inicial da segunda etapa de impregnação é preferivelmente continuado até que a LOI do material impregnado seja reduzida até um ponto em que seja 1,2 vezes a LOI_{iw} . Tipicamente, o tempo do tratamento inicial será de até 3 horas ou mais.

A pressão sub-atmosférica ou vácuo que se aplica durante o estágio de tratamento inicial pode ser de até 20 kPa(a), isto é, entre a pressão

atmosférica e 20 kPa(a). Tipicamente, o vácuo pode ser de cerca de 20 kPa(a) para uma temperatura da pasta de 60°C, e de cerca de 83 kPa(a) para uma temperatura da pasta de 95°C.

Como anteriormente descrito, este procedimento de secagem gradual até à LOI de 1,2 vezes a LOI_{iw} assegura que cerca de 83% do nitrato de cobalto sejam quantitativamente arrastados para os poros do material calcinado sem a ocorrência de saturação localizada, o que resulta em cristalização prematura de nitrato de cobalto. Em um ponto de umidade um pouco acima da umidade incipiente, isto é, no ponto em que a LOI é 1,2 vezes a LOI_{iw} , pode-se aplicar evacuação agressiva, isto é, capacidade de sucção aumentada da bomba de vácuo quando se utiliza bomba de vácuo, no estágio de tratamento subsequente da segunda etapa de impregnação; ao mesmo tempo, é assegurado que a temperatura do suporte seja controlada entre 60°C e 95°C. Assim, quando se utiliza um secador de vácuo, no qual está contido o material impregnado na forma de um leito, utiliza-se uma regulação aumentada da temperatura da parede do secador de vácuo, assegurando desse modo que a temperatura do leito seja controlada entre 60°C e 95°C, sob mistura contínua, p. ex., agitação. Preferivelmente, aplica-se o vácuo máximo (<20 kPa(a)), enquanto simultaneamente se assegura que a temperatura do leito não desce abaixo de 60°C, sob mistura contínua. Isto constitui o estágio de tratamento subsequente. Uma vez atingido o ponto em que $LOI=1,2$ vezes LOI_{iw} , a secagem sob vácuo durante o estágio de tratamento subsequente prossegue preferivelmente de um modo ininterrupto, preferivelmente nas condições:

>60°C, mas não superior a 95°C, e à pressão mínima que é atingível, sendo esta pressão < 20 kPa(a).

A secagem sob vácuo sob estas condições específicas deve ser mantida até que seja atingido um valor de LQI máximo, claramente definido, valor esse que depende da necessidade de armazenar o material seco durante

um certo período de tempo antes de ser executada a calcinação, como aqui posteriormente se descreve, e este valor máximo necessário de LOI é inferior ou igual a 0,90 vezes LOI_{iw} .

5 A calcinação deste material impregnado seco pode ser efetuada em um calcinador de leito fluidizado ou de forno rotativo, a uma temperatura entre 200°C e 300°C, preferivelmente a cerca de 250°C.

10 Durante a primeiro estágio de tratamento da primeira etapa de impregnação e/ou durante a primeiro estágio de tratamento da segunda etapa de impregnação, pode-se adicionar um sal precursor, solúvel em água, de paládio (Pd) ou platina (Pt), como dopante capaz de aumentar a capacidade de redução do componente ativo. A proporção em massa do metal paládio ou platina em relação ao metal cobalto, pode estar entre 0,01:100 e 0,3:100.

15 É até agora genericamente conhecido dos peritos na arte que elevadas taxas de secagem durante a impregnação e a secagem do suporte de catalisador resultarão em catalisadores com uma distribuição macroscópica homogênea do componente ativo nas partículas de catalisador, isto é, uma ausência de uma distribuição em casca de ovo.

20 Surpreendentemente, verificou-se agora que mesmo que a distribuição macroscópica do componente ativo seja muito homogênea, controlando da taxa de secagem da pasta para um perfil de secagem especificado a partir do ponto de 1,2 vezes LOI_{iw} durante a primeira e a segunda etapas de impregnação, obtém-se consistentemente um catalisador com uma atividade mais desejada. O declive do perfil de secagem, isto é, a taxa de secagem, no ponto de umidade incipiente deverá preferivelmente ser superior a $(0,048h^{-1}) LOI_{iw}$. O declive do perfil de secagem é determinado no
25 ponto de umidade incipiente, Isto pode fazer-se comparando os dados experimentais com uma equação empírica, p. ex. $y = a \ln x + b$, e calculando a derivada no ponto de umidade incipiente. Após determinar uma equação adequada para ajustar os dados experimentais, este tipo de equação deverá ser

utilizada exclusivamente para calcular a taxa de secagem, isto é a tangente no ponto de umidade incipiente, para todos os perfis de secagem.

A impregnação e a secagem do suporte de catalisador no meio ambiente sub-atmosférico, isto é, os estágios de tratamento inicial e subsequente da primeira e da segunda etapas de impregnação, podem ser realizadas, por exemplo, em um secador de vácuo cônico com parafuso rotativo ou em um secador de vácuo rotativo, preferivelmente um secador de vácuo cônico. O perfil de secagem desejado pode ser conseguido através da diminuição da pressão sub-atmosférica, através de mistura mais eficiente, através da diminuição da temperatura da parede do secador de vácuo, ou através da introdução de ar quente durante o estágio de tratamento subsequente, mas preferivelmente é conseguido através de mistura mais eficiente.

É também até agora conhecido genericamente dos peritos na arte que o material impregnado seco não precisa necessariamente de ser calcinado imediatamente após a sua impregnação e secagem. Observou-se no entanto uma atividade catalítica menos desejada se ocorria armazenagem entre a impregnação/secagem do suporte de catalisador e a calcinação do produto.

Surpreendentemente, verificou-se agora que se o perfil de secagem de acordo com a invenção for satisfeito durante as etapas de tratamento subsequente, e a secagem for imediatamente continuada sob a pressão sub-atmosférica a temperaturas entre 60°C e 95°C até valores de LOI inferiores a $0,9LOI_{iw}$, o tempo de armazenagem máximo permitido em condições ambientes em um meio ambiente seco entre a impregnação/secagem do suporte de catalisador e a calcinação do precursor de catalisador é uma função direta de LOI_{unload} , isto é, a LOI na qual a secagem do suporte impregnado, isto é, o estágio de tratamento subsequente, foi terminada e o material impregnado seco foi descarregado do equipamento

de secagem sob vácuo. O tempo de armazenagem máximo permitido antes da calcinação deverá ser, preferivelmente, inferior a $((-8,1/LOI_{iw}) LOI_{unload} + 26,2)$ horas, o que resulta então em um catalisador que possui uma atividade mais desejada.

5 Em vez de, na primeira e/ou na segunda etapas, aquecer a solução de nitrato de cobalto em água até à temperatura entre 60°C e 95°C e depois a ela adicionar o suporte em partículas, o suporte pode ser adicionado à solução à temperatura ambiente, após o que a temperatura da pasta é aumentada até um mínimo de 60°C e um máximo de 95°C, antes da
10 evacuação até um vácuo ≥ 20 kPa(a). Durante o tratamento inicial, a temperatura pode então ser aumentada lentamente, para assegurar que é efetuado o tratamento gradual, isto é, sem excessiva ebulição da pasta. Uma vez atingida a etapa descrita por $LOI = 1,2$ vezes LOI_{iw} , é efetuado um tratamento mais vigoroso tendo em vista uma temperatura da pasta $\geq 60^\circ\text{C}$,
15 preferivelmente 95°C, enquanto se aplica a capacidade de sucção máxima permitida atingível pela bomba de vácuo, efetuando uma taxa de secagem superior a $(0,0048\text{h}^{-1})LOI_{iw}$.

 O catalisador obtido é particularmente adequado para utilização como um catalisador de Fischer-Tropsch para catalisar a reação de
20 Fischer-Tropsch de um gás de síntese, compreendendo hidrogênio e monóxido de carbono, para produzir produtos de Fischer-Tropsch.

 A invenção será agora descrita em maior detalhe com referência aos desenhos em anexo bem como aos seguintes exemplos não limitantes.

25 Nos desenhos,

 A figura 1 apresenta um gráfico da taxa de secagem no ponto de umidade incipiente em função de LOI_{iw} para alguns dos catalisadores dos exemplos que são descritos aqui posteriormente.

 A figura 2 apresenta um gráfico do tempo de armazenagem vs

a LOI na descarga, novamente em relação a alguns dos catalisadores dos exemplos.

As figuras 3a e 3b apresentam os perfis de secagem dos catalisadores dos exemplos 1, 2 e 3 durante a primeiro e a segunda etapas de impregnação de Co e secagem, respectivamente.

As figuras 4a e 4b apresentam os perfis de secagem dos catalisadores dos exemplos 1 e 4 durante a primeiro e a segunda etapas de impregnação de Co e secagem, respectivamente.

Nos exemplos, todos os catalisadores foram preparados de maneira idêntica, em relação à sua impregnação e calcinação. Contudo, nos diferentes exemplos foram variados o mecanismo de secagem e o tempo de armazenagem entre a secagem e a calcinação, de modo a determinar os seus valores ótimos.

EXEMPLO 1

Preparou-se um precursor de catalisador de cobalto suportado em alumina, de acordo com o processo da invenção. Misturou-se uma solução de 17,4 kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9,6 g de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, e 11 kg de água destilada, com 20,0 kg de um suporte de gama-alumina (Puralox SCCa 5/150, volume de poros de 0,4 ml/g, de Condea Chemie GmbH de Uberseering 40, 22297 Hamburgo, Alemanha) adicionando o suporte à solução. Em uma primeira etapa de impregnação, adicionou-se a pasta a um secador de vácuo cônico e misturou-se continuamente. Aumentou-se a temperatura desta pasta para 60°C após o que se aplicou um vácuo de 20 kPa(a). Durante as primeiras 3 horas de secagem, isto é, durante um estágio de tratamento inicial, aumentou-se a temperatura lentamente atingindo-se 95°C após 3 horas. Calculou-se a LOI_{iw} utilizando a equação 1, e aplicando 0,48 (ml/g) para x e 0,87 (g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por grama de alumina) para M. Isto origina uma LOI_{iw} de 35%. Determinaram-se os valores de LOI de amostras do material impregnado calcinando uma amostra, recolhida do

secador de vácuo durante a etapa de impregnação/secagem a 400°C ao ar durante 10 minutos. A 400°C todo o nitrato de cobalto se decompõe, sem formar aluminato de cobalto, e resultando $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. A LOI após 3 horas era de 42,1%, isto é, 1,20 LOI_{iw} . Posteriormente, isto é, durante um estágio de

5 tratamento subsequente, a secagem foi realizada de forma mais agressiva, isto é, diminuiu-se a pressão para 7 kPa(a). Após 6 horas, contadas a partir do início do estágio de tratamento inicial, verificou-se que a LOI era de 30,7%, isto é, 0,88 LOI_{iw} . Após atingir um valor de LOI de 25,7%, isto é, 0,73 LOI_{iw} , terminou-se o estágio de tratamento subsequente e calcinou-se o suporte

10 impregnado seco imediatamente a 250°C. Para obter um catalisador com uma carga de cobalto de 30 g de Co/100 g de Al_2O_3 , realizou-se uma segunda etapa de impregnação. Misturou-se uma solução de 9,4 kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15,7 g de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, e 15 kg de água destilada, com 20,0 kg do material calcinado proveniente da primeira etapa de impregnação,

15 adicionando o material calcinado à solução. Aumentou-se a temperatura desta pasta para 60°C após o que se aplicou um vácuo de 20 kPa. A LOI_{iw} pode novamente ser calculada utilizando a equação 1, e aplicando 0,36 (mℓ/g) (medidos) para x_i e 0,47 (g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por grama de alumina) para M. Isto resulta em uma LOI_{iw} de 29%. Durante as primeiras 3 horas de secagem,

20 isto é, durante um estágio de tratamento inicial da segunda etapa de impregnação, aumentou-se a temperatura lentamente atingindo 95°C após 3 horas. A LOI após 3 horas era de 37,0%, isto é, 1,28 LOI_{iw} . Posteriormente, isto é, durante um estágio de tratamento subsequente da segunda etapa de impregnação, a secagem foi realizada de forma mais agressiva, isto é,

25 diminuiu-se a pressão para 7 kPa(a). Após 6 horas, contadas a partir do início do estágio de tratamento inicial da segunda etapa de impregnação, a LOI era de 26,8%, isto é, 0,92 LOI_{iw} . Após atingir um valor de LOI de 20,5%, isto é, 0,71 LOI_{iw} , terminou-se este estágio de tratamento subsequente e calcinou-se imediatamente o material impregnado seco resultante a 250°C, para obter um

precursor de catalisador.

EXEMPLO 2

Preparou-se um precursor de catalisador de acordo com o Exemplo 1 com a exceção que o material impregnado seco foi armazenado em um ambiente seco à temperatura ambiente durante 48 horas após cada etapa de impregnação, antes da sua calcinação.

EXEMPLO 3

Preparou-se um precursor de catalisador de acordo com o Exemplo 1 com a exceção de que o material impregnado seco foi armazenado em um ambiente seco à temperatura ambiente durante 15 horas após cada etapa de impregnação, antes da sua calcinação.

Os perfis de secagem dos precursores de catalisador dos Exemplos 1 a 3 estão apresentados nas Figuras 3a e 3b. Os declives calculados, isto é, as taxas de secagem, estão apresentados na Tabela 3, e estão apresentados na Figura 1 em função da LOI_{iw} .

TABELA 3: A tangente do perfil de secagem no ponto de umidade incipiente. A inscrição 'Exemplo X/1' significa: Exemplo X, após a etapa de impregnação 1.

Precursor de catalisador	Declive (m%/h)
Exemplo 1/1	3,25
Exemplo 2/1	4,18
Exemplo 3/1	2,40
Exemplo 4/1	0,51
Exemplo 1/2	2,79
Exemplo 2/2	1,95
Exemplo 3/2	2,59
Exemplo 4/2	1,11

Suspenderam-se entre 10 e 30 gramas de catalisador, isto é, precursores de catalisador adequada e externamente reduzidos dos Exemplo 1 a 3, variando entre 38 e 150 micra, em 300 ml de cera fundida e carregaram-se em um CSTR com um volume interno de 500 ml. O gás de alimentação consistia em hidrogênio e monóxido de carbono em uma razão molar de

H₂/CO de 1,5/1 a 2,3/1. Este reator era aquecido eletricamente e empregaram-se velocidades do agitador suficientemente elevadas para eliminar quaisquer limitações de transferência de massa gás-líquido. A vazão de alimentação foi controlada por meio de controladores de vazão de massa Brooks, e
5 utilizaram-se velocidades espaciais entre 2 e 4 m³_n/(h..kg de catalisador). Utilizaram-se análises de CG dos gases permanentes, bem como dos hidrocarbonetos voláteis de topo de modo a caraterizar os espectros de produtos.

Todos os precursores de catalisador foram reduzidos antes da
10 síntese em um reator tubular a uma velocidade espacial de hidrogênio puro de 2500 h⁻¹ e à pressão atmosférica. A temperatura foi aumentada desde a temperatura ambiente até 350°C a 425°C, a urna taxa de 1°C/minuto, após o que se mantiveram condições isotérmicas durante 6 a 9 8 horas.

Os resultados de desempenho da síntese de Fischer-Tropsch
15 em fase de pasta estão apresentados na Tabela 4.

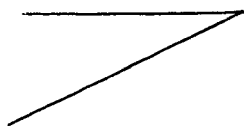


TABELA 4: Resultados de síntese de Fischer-Tropsch em fase de pasta

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Análise da operação	233\$	242\$	265\$
Condições de síntese:			
Massa de catalisador calcinado (g)	22,1	21,1	20,7
Temperatura no reator (°C)	221	222	220
Pressão no reator (bar)	20,5	20,0	20,3
Tempo em corrente (h)	15,5	15,0	15,3
Composição do gás de alimentação:			
H ₂ (% vol)	54,6	54,1	55,5
CO (% vol)	28,5	28,4	27,5
CO ₂ (% vol)	0,58	0,56	0,50
Velocidade espacial do gás de síntese (H ₂ +CO) (m ³ _n /kg cat/h)	2,5	2,4	2,4
Pressões parciais no reator:			
H ₂ (bar)	4,0	4,9	3,9
CO (bar)	2,4	2,9	2,3
H ₂ O (bar)	6,2	5,1	6,1
CO ₂ (bar)	0,4	0,3	0,3
Desempenho sintético			
Conversão: % de gás de síntese	76,0	67,7	76,8
Atividade específica intrínseca relativa Fischer-Tropsch	1,00	0,75	1,04
seletividade de CH ₄ de átomos de C	3,3	4,6	3,4
% CO da quantidade total de CO convertido em CO ₂	3,7	2,3	3,9

Tendo-se aplicado uma equação cinética de Fischer-Tropsch à base de cobalto reportada, tal como:

$$r_{FT} = (k_{FT} P_{H_2} P_{CO}) / (1 + K P_{CO})^2$$

o fator pré-exponencial derivado de Arrhenius de k_{FT} foi estimado para cada uma das operações reportadas. A atividade de Fischer-Tropsch específica intrínseca relativa é definida como (fator pré-exponencial do catalisador z) / (fator pré-exponencial do catalisador do Exemplo 1/2), em que o catalisador z pode ser o catalisador do Exemplo 2/2, 3/2 ou 4/2.

A atividade de Fischer-Tropsch intrínseca relativa mais

desejada é $\geq 0,93$, e subsequentemente a atividade de Fischer-Tropsch intrínseca relativa menos desejada é $< 0,93$.

EXEMPLO 4

- 5 Preparou-se um precursor de catalisador de acordo com o Exemplo 1 com a exceção de que não houve agitação durante a primeiro e a segunda etapas de impregnação.

Os perfis de secagem dos Exemplos 1 e 4 podem ser observados nas Figuras 4a e 4b. Os declives calculados estão apresentados na Tabela 3, e estão apresentados na Figura 1 em função da LOI_{iw} .

- 10 Após a preparação e a calcinação, os precursores de catalisador foram reduzidos e as sínteses de Fischer-Tropsch dos catalisadores resultantes foram determinadas, de acordo com os procedimentos descritos anteriormente. Os resultados das sínteses de Fischer-Tropsch destes catalisadores estão apresentados na Tabela 5.

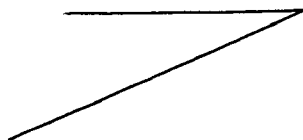


TABELA 5: Resultados de síntese de Fischer-Tropsch em fase de pasta

	Exemplo 1	Exemplo 4
Análise da operação	233\$	243\$
Condições de síntese:		
Massa de catalisador calcinado (g)~	22,1	21,7
Temperatura no reator (°C)	221	222
Pressão no reator (bar)	20,5	19,8
Tempo em corrente (h)	15,5	15,5
Composição do gás de alimentação:		
H ₂ (% vol)	54,6	54,4
CO (% vol)	28,5	28,0'
CO ₂ (% vol)	0,58	0,50
Velocidade espacial do gás de síntese (H ₂ +CO) (m ³ kg cat/h)	2,5	2,4
Pressões parciais no reator:		
H ₂ (bar)	4,0	10,0
CO (bar)	2,4	5,0
H ₂ O (bar)	6,2	0,8
CO ₂ (bar)	0,4	0,1
Desempenho sintético:		
Conversão; % de gás de síntese	76,0	12,9
Atividade específica intrínseca relativa de Fischer-Tropsch	1,00	0,11
seletividade de CH ₂ de átomos de C	3,3	12,7
% CO da quantidade total de CO convertido em CO ₂	3,7	1,2

EXEMPLO 5

Preparou-se um precursor de catalisador de acordo com o Exemplo 1 com a exceção de que o material impregnado seco foi descarregado durante a primeira etapa de impregnação a uma LOI de 31%, isto é, 0,89LOI_{iw}. Após a descarga, o material impregnado seco foi imediatamente calcinado a 250°C. Durante a segunda etapa de impregnação, descarregou-se o material impregnado seco a uma LOI de 26%, isto é, 0,90LOI_{iw}. Após a descarga, o material impregnado seco foi imediatamente calcinado a 250°C.

EXEMPLO 6

Preparou-se um precursor de catalisador de cobalto suportado

em alumina, de acordo com o processo da invenção. Misturou-se uma solução de 221,13 kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 121,5 g de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, e 180,91 kg de água destilada, com 270,0 kg de um suporte de gama-alumina (Condea SCCa 51150, volume de poros de 0,45 ml/g, de Condea Chemie GmbH de Uberseering 40, 22297 Hamburgo, Alemanha) adicionando o

5 suporte à solução. Em uma primeira etapa de impregnação, adicionou-se a pasta a um secador de vácuo cônico e misturou-se continuamente. Aumentou-se a temperatura desta pasta para 60°C e aplicou-se um vácuo de 20 kPa. Durante as primeiras 3 horas de secagem, isto é, durante um estágio

10 de tratamento inicial, aumentou-se a temperatura lentamente atingindo-se 95°C após 3 horas. A LOI_{iw} pode ser calculada utilizando a equação 1, e aplicando 0,45 (ml/g) para x e 0,82 (g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por grama de alumina) para M. Isto origina uma LOI_{iw} de 33%. Determinaram-se os valores de LOI conforme se descreveu no Exemplo 1. A LOI após 3 horas era

15 de 41,8%, isto é, $1,28\text{LOI}_{\text{iw}}$. Posteriormente, durante um estágio de tratamento subsequente, diminuiu-se a pressão para 12 kPa(a) e após 8 horas, contadas a partir do início do estágio de tratamento inicial, verificou-se que a LOI era de 30,5%, isto é, $0,9\text{LOI}_{\text{iw}}$. Calcinou-se o material impregnado seco a 250°C, após 1 hora de tempo de espera entre término do estágio de

20 tratamento subsequente e o início do estágio de calcinação. Para obter um precursor de catalisador com uma carga de cobalto de 30 g de Co/100 g de Al_2O_3 , realizou-se uma segunda etapa de impregnação. Misturou-se uma solução de 171,24 kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 269,2 g de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, e 240,1 kg de água destilada, com 330 kg do material calcinado proveniente da

25 primeira etapa de impregnação, adicionando o material calcinado à solução. Aumentou-se a temperatura desta pasta para 60°C e aplicou-se um vácuo de 20 kPa. A LOI_{iw} pode novamente ser calculada utilizando a Equação 1, e aplicando 0,35 (ml/g) para x e 0,52 (g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por grama de alumina) para M. Isto resulta em uma LOI_{iw} de 28%. Durante as primeiras 3

horas de secagem, isto é, durante um estágio de tratamento inicial da segunda etapa de impregnação, aumentou-se a temperatura lentamente atingindo 95°C após 3 horas. A LOI após 3 horas era de 38,5%, isto é, 1,38 LOI_{iw}. Posteriormente, durante um estágio de tratamento subsequente da segunda etapa de impregnação, diminuiu-se a pressão para 12 kPa(a) e após 7 horas, contadas a partir do início do estágio de tratamento inicial da segunda etapa de impregnação, verificou-se que a LOI era de 25,0%, isto é, 0,89LOI_{iw}. Calcinou-se o material impregnado seco a 250°C, após 1 hora de tempo de espera entre a terminação do estágio de tratamento subsequente e o início da calcinação.

EXEMPLO 7

Preparou-se um precursor de catalisador de acordo com o Exemplo 1 com a exceção de que o material impregnado seco foi armazenado em um meio ambiente seco à temperatura ambiente durante 26 horas após o estágio de tratamento subsequente da segunda etapa de impregnação, antes da sua calcinação.

EXEMPLO 8

Preparou-se um precursor de catalisador de cobalto suportado em alumina, de acordo com o processo da invenção. Misturou-se uma solução de 17,4 kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9,6 g de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, e 11 kg de água destilada, com 20,0 kg de um suporte de gama-alumina (Condea SCCa 51150, volume de poros de 0,48 ml/g, de Condea Chemie GmbH de Uberseering 40, 22297 Hamburgo, Alemanha) adicionando o suporte à solução, em um primeira etapa de impregnação, adicionou-se a pasta a um secador de vácuo cônico e misturou-se continuamente. Aumentou-se a temperatura desta pasta para 60°C e aplique-se um vácuo de 20 kPa. Durante as primeiras 3 horas de secagem, isto é, durante um estágio de tratamento inicial, aumentou-se a temperatura lentamente atingindo-se 95°C após 3 horas. A LOI_{iw} pode ser calculada utilizando a Equação 1, e aplicando 0,48

(ml/g) para x e 0,87 (g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por grama de alumina) para M. Isto origina uma LOI_{iw} de 35%. A LOI após 3 horas era de 42,1%, isto é, $1,20\text{LOI}_{\text{iw}}$. Posteriormente, durante um estágio de tratamento subsequente, diminuiu-se a pressão para 7 kPa(a) e após 7 horas, contadas a partir do início do estágio de tratamento inicial, verificou-se que a LOI era de 29,5%, isto é, $0,84\text{LOI}_{\text{iw}}$. Calcinou-se imediatamente o material impregnado seco a 250°C . Para obter um precursor de catalisador com uma carga de cobalto de 30 g de Co/100 g de Al_2O_3 , realizou-se uma segunda etapa de impregnação. Misturou-se uma solução de 9,4 kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15,7 g de $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, e 15,1 kg de água destilada, com 20,0 kg do material calcinado proveniente da primeira etapa de impregnação, adicionando o material calcinado à solução. Aumentou-se a temperatura desta pasta para 60°C e aplicou-se um vácuo de 20 kPa. A LOI_{iw} pode novamente ser calculada utilizando a equação 1, e aplicando 0,36 (ml/g) para x e 0,47 (g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por grama de alumina) para M. Isto resulta em uma LOI_{iw} de 29%. Durante as primeiras 3 horas de secagem, isto é, durante um estágio de tratamento inicial da segunda etapa de impregnação, aumentou-se a temperatura lentamente atingindo 95°C após 3 horas. A LOI após 3 horas era de 37,0%, isto é, $1,28\text{LOI}_{\text{iw}}$. Posteriormente, durante um estágio de tratamento subsequente da segunda etapa de impregnação, diminuiu-se a pressão para 7 kPa(a) e após 7 horas, contadas a partir do início do estágio de tratamento inicial da segunda etapa de impregnação, verificou-se que a LOI era de 25,0%, isto é, $0,86\text{LOI}_{\text{iw}}$. Armazenou-se então o material impregnado seco em um meio ambiente seco à temperatura ambiente durante 6 horas antes da sua calcinação.

EXEMPLO 9

Preparou-se um precursor de catalisador de acordo com o Exemplo 8 com a exceção de que o material impregnado seco foi armazenado em um meio ambiente seco à temperatura ambiente durante 35 horas após o

estágio de tratamento subsequente da segunda etapa de impregnação antes da sua calcinação.

EXEMPLO 10

- 5 Preparou-se um precursor de catalisador de acordo com o Exemplo 8 com a exceção de que o material impregnado seco foi armazenado em um meio ambiente seco à temperatura ambiente durante 16 horas após o estágio de tratamento subsequente da segunda etapa de impregnação, antes da sua calcinação.

EXEMPLO 11

- 10 Preparou-se um precursor de catalisador de acordo com o Exemplo 8 com a exceção de que o material impregnado seco foi armazenado em um meio ambiente seco à temperatura ambiente durante 22 horas após o estágio de tratamento subsequente da segunda etapa de impregnação, antes da sua calcinação.
- 15 Após a preparação e a calcinação, os precursores de catalisador dos Exemplos 6 a 11 foram reduzidos para obter catalisadores, e determinaram-se as atividades intrínsecas de Fischer-Tropsch destes catalisadores, de acordo com os procedimentos descritos anteriormente. Os resultados das sínteses de Fischer-Tropsch destes catalisadores estão
- 20 apresentados nas Tabelas 6 e 7.

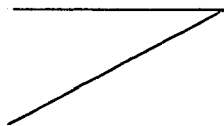


TABELA 6- Resultados de síntese de Fischer-Tropsch em fase de pasta

	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8
Análise da operação	196E	233E	237E
Condições de síntese:			
Massa de catalisador calcinado (g)	20,7	21,9	18,4
Temperatura no reator (°C)	220	221	221
Pressão no reator (bar)	20,2	20,2	19,9
Tempo em corrente (h)	15,0	15,0	15,0
Composição do gás de alimentação:			
H ₂ (% vol)	53,7	53,9	55,2
CO (% vol)	27,8	27,7	26,4
CO ₂ (% vol)	0,47	0,54	0,53
Velocidade espacial do gás de síntese (H ₂ +CO) (m ³ _n /kg cat/h)	4,1	4,0	4,2
Pressões parciais no reator:			
H ₂ (bar)	6,2	6,5	6,5
CO (bar)	3,2	3,4	3,1
H ₂ O (bar)	4,2	3,9	3,9
CO ₂ (bar)	0,2	0,2	0,2
Desempenho sintético:			
Conversão: % de gás de síntese	57,4	54,9	56,2
Atividade específica intrínseca relativa de Fischer-Tropsch	1,00	0,90	0,93
seletividade de CH ₄ de átomos de C	1,0	4,7	6,9
Velocidade absoluta da reação WGS (mol de CO convertidos em CO ₂ /(g cat.s)	1,7x10 ⁻⁷	1,7x10 ⁻⁷	1,6x10 ⁻⁷
Velocidade absoluta da reação FT (mol de CO convertidos em HC/(g cat.s)	9,76x10 ⁻⁶	9,16x10 ⁻⁶	9,81x10 ⁻⁶
% de CO de quantidade total de CO convertido para CO ₂	1,7	1,3	1,6

TABELA 7: Resultados de síntese de Fischer-Tropsch em fase de pasta

	Exemplo 9	Exemplo 10	Exemplo 11
Análise da operação	224E	229E	239E
Condições de síntese:			
Massa de catalisador calcinado (g)	20,2	20,3	17,1
Temperatura no reator (°C)	221	220	221
Pressão no reator (bar)	20,2	20,0	20,0
Tempo em corrente (h)	15,0	15,0	15,0
Composição do gás de alimentação:			
H ₂ (% vol)	54,6	53,8	52,7
CO (% vol)	26,8	27,2	27,6
CO ₂ (% vol)	0,61	0,360	0,56
Velocidade espacial do gás de síntese (H ₂ +CO) (m ³ _n /kg cat/h)	4,1	3,9	4,1
Pressões parciais no reator'			
H ₂ (bar)	6,5	7,2	6,0
CO (bar)	3,2	3,6	3,0
H ₂ O (bar)	3,9	3,2	4,2
CO ₂ (bar)	0,2	0,2	0,2
Desempenho sintético:			
Conversão: % de gás de síntese	55,6	47,6	57,4
Atividade específica intrínseca relativa de Fischer-Tropsch	0,86	0,71	0,93
seletividade de CH ₄ de átomos de C	5,0	8,3	6,7
Velocidade absoluta da reação WG5 (mol de CO convertidos em CO ₂ /g cat	1,3x10 ⁻⁷	1,3x10 ⁻⁷	1,4x10 ⁻⁷
Velocidade absoluta da reação FT (mol de CO convertidos em HC/(g cat.s)	9,44x10 ⁻⁶	7,67x10 ⁻⁶	9,61x10 ⁻⁶
% de CO de quantidade total de CO convertido para CO ₂	1,4	1,7	1,4

A síntese de Fischer-Tropsch é a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos superiores, p. ex., gasolina, diesel, cera. O gás de síntese, isto é, urna mistura gasosa com hidrogênio e monóxido de carbono como componentes principais, pode ser produzido a partir de gás natural por processos bem conhecidos dos peritos na arte, por exemplo a reforma autotérmica ou a oxidação parcial de gás natural. O processo de síntese de Fischer-Tropsch pode ser realizado utilizando catalisadores à base de ferro, níquel, cobalto ou rutênio. Os catalisadores podem ser utilizados em

aplicações de Fischer-Tropsch de leito fixo, em pasta ou leito fluidizado. Sabe-se que os catalisadores de Fischer-Tropsch em fase de pasta, à base de fa cobalto, suportados, produzem um produto ceroso. Este produto ceroso pode ser utilizado como tal ou pode, por exemplo, ser "hidro-fracionado" em gasolina e diesel por processos conhecidos na arte.

5 Tem sido afirmado até agora, de um modo geral, por peritos na arte, que nos catalisadores suportados para síntese de Fischer-Tropsch, apenas é importante a composição do catalisador para o desempenho do catalisador, e que qualquer método de impregnação do suporte de catalisador
10 pode ser utilizado, isto é, que o procedimento de preparação do catalisador não é crítico.

Contudo, é um grave problema encontrado nos catalisadores preparados de acordo com métodos conhecidos o fato de o catalisador não apresentar a mesma atividade em um micro-reator CSTR se o material
15 impregnado não foi seco com a mesma eficiência ou se houve um período de espera entre a secagem do material impregnado e a sua calcinação.

A requerente verificou assim, surpreendentemente, que, otimizando o procedimento de secagem assegurando que é satisfeito um determinado perfil de secagem durante a impregnação e a secagem e que, se
20 for necessário um período de espera, se o material impregnado for adicionalmente seco até uma especificação estabelecida e o material seco for calcinado em um período de tempo estabelecido, podem-se preparar catalisadores uniformes com atividades aceitáveis.

A presente invenção envolve assim a otimização de um
25 procedimento de secagem para a preparação de um precursor de catalisador a partir do qual pode ser obtido um catalisador com excelente comportamento na síntese de Fischer-Tropsch e resultando em elevada atividade. Mais particularmente, a presente invenção proporciona uma secagem eficiente do material impregnado durante a preparação do precursor de catalisador e, uma

vez seco, as excelentes propriedades do catalisador introduzidas durante a secagem são mantidas até à sua calcinação.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um precursor de catalisador, compreendendo os estágios de:

5 submeter, em um estágio inicial de tratamento, uma pasta compreendendo um suporte ou veículo para o catalisador de óxido poroso, um componente catalisador ativo ou seu precursor, e água, a tratamento em uma temperatura elevada T_1 onde $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 95^\circ\text{C}$ e a uma pressão sub-atmosférica P_1 onde P_1 varia da pressão atmosférica $> P_1 \geq 20 \text{ kPa(a)}$ quando $T_1 = 60^\circ\text{C}$ para pressão atmosférica $> P_1 \geq 83 \text{ kPa(a)}$ quando $T_1 = 95^\circ\text{C}$, de tal forma que a
10 impregnação do suporte ou veículo com o componente catalisador ativo ou seu precursor e a secagem parcial do suporte ou veículo impregnado ocorra;

em seguida, em um estágio subsequente de tratamento, submeter o suporte ou veículo impregnado parcialmente seco a um tratamento adicional, com um veículo ou suporte impregnado seco sendo produzido desta forma, e,

15 calcinar o veículo ou suporte impregnado seco, para obter o precursor de catalisador,

caracterizado pelo fato de que:

- (i) o estágio inicial de tratamento é descontinuado anteriormente
20 a ou em um ponto onde o veículo ou suporte impregnado possui uma perda na ignição ('LOI') que seja menor que 1,2 vezes a sua perda na ignição no molhamento incipiente ('LOI_{iw}'), com o tratamento inicial sendo efetuado de forma gradual; e,
- (ii) o tratamento adicional no estágio subsequente de tratamento é
25 realizado a uma temperatura T_2 e a uma pressão sub-atmosférica P_2 tais que $60^\circ\text{C} < T_2 \leq 95^\circ\text{C}$ e $T_2 > T_1$ e/ou $P_2 < 20 \text{ kPa(a)}$ e $P_2 < P_1$, para desta forma obter uma secagem mais vigorosa do suporte ou veículo impregnado no estágio subsequente de tratamento que no estágio inicial

de tratamento e com a taxa de secagem sendo controlada tal que, no ponto de molhamento incipiente, a taxa de secagem é superior a $(0,048\text{h}^{-1}) \text{ LOI}_{\text{iw}}$,

sendo que a taxa de aquecimento em que é realizada a secagem do catalisador é realizada lentamente, ao passo que durante o estágio subsequente, a secagem é realizada a uma taxa mais rápida do que no estágio inicial de tratamento.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o suporte do catalisador de óxido poroso é alumina particulada possuindo um diâmetro médio de poro entre 8 e 50 nanômetros, um volume de poro entre 0,1 e 1 ml/g, e um tamanho médio de partícula entre 1 e 500 microns, e onde o nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, é usado como precursor do componente catalisador ativo, onde de 1,18xy a 1,82xy kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são usados no estágio inicial de tratamento, onde x é o volume de poro BET do suporte de alumina em ml/g, e y é a massa de suporte de alumina a ser impregnada, em kg, incluindo: dissolver inicialmente o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água, com suficiente água sendo usada de tal forma que o volume da solução seja $> xyl$; aquecer a solução até uma temperatura entre 60°C e 95°C ; adicionar o suporte à solução na pressão atmosférica, para formar a pasta; e, misturar continuamente a pasta.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que, no estágio inicial de tratamento, um vácuo é gradualmente aplicado à pasta, sob contínua mistura da mesma, com $60^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 95^\circ\text{C}$, e com pressão atmosférica $> P_1 \geq 20 \text{ kPa(a)}$, onde o estágio inicial de tratamento é continuado até que a perda na ignição ('LOI') do suporte de alumina impregnado seja 1,2 vezes a LOI_{iw} , e onde, quando a LOI do suporte de alumina impregnado é 1,2 vezes a LOI_{iw} , uma evacuação aumentada é aplicada no estágio subsequente de tratamento de tal forma que $P_2 < P_1$, enquanto é assegurado que a temperatura do suporte é controlada entre 50°C e 95°C , sob uma contínua mistura, de tal forma que uma secagem mais forçada do suporte impregnado ocorra durante o estágio

subsequente de tratamento.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a secagem a vácuo mais forçada durante o estágio subsequente de tratamento se processa de uma maneira ininterrupta na pressão mínima P_2 que seja alcançável, com a secagem a vácuo nessas condições sendo mantida até que um valor máximo da LOI claramente definido seja alcançado, com esse valor máximo da LOI sendo menor que, ou igual a, 0,90 vezes a LOI_{iw} ; e, em que, durante o estágio subsequente de tratamento, o controle da taxa de secagem da pasta é efetuado pelo controle da pressão sub-atmosférica P_2 , pelo controle ou ajuste do grau de mistura, pelo controle ou ajuste da temperatura de tratamento T_2 e/ou pela introdução de ar quente na pasta.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de incluir armazenar o veículo ou suporte impregnado seco do estágio subsequente de tratamento nas condições ambientes em um ambiente seco antes da calcinação do mesmo, com o tempo de armazenagem sendo menor que $((-8,1/LOI_{iw})LOI_{descarregado} + 26,2)$ horas, onde a $LOI_{descarregado}$ é a LOI na qual o estágio subsequente de tratamento é terminado.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, caracterizado pelo fato de que a calcinação do suporte impregnado seco é levada a efeito em um calcinador de leito fluidizado, ou em um calcinador de forno rotativo, a uma temperatura de 200°C a 300°C; e/ou que suficiente nitrato de cobalto é usado inicialmente para obter uma carga de cobalto entre 5 g de Co/100 g de suporte e 70 g Co/100 g de suporte.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 6, caracterizado pelo fato de que, com a finalidade de obter uma carga de cobalto aumentada no suporte de alumina, o material calcinado é submetido a uma impregnação, secagem e calcinação adicionais em uma segunda etapa de impregnação, com o estágio inicial de tratamento, o estágio subsequente de tratamento, e a calcinação constituindo assim uma primeira etapa de impregnação.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a segunda etapa de impregnação compreende submeter, em um estágio inicial de tratamento, uma pasta compreendendo o material calcinado da primeira etapa de impregnação; cobalto como o componente catalisador ativo, ou um precursor do mesmo; e água, ao tratamento a uma temperatura T_1' onde $60^\circ\text{C} \leq T_1' \leq 95^\circ\text{C}$ e a uma pressão sub-atmosférica P_1' onde P_1' varia de pressão atmosférica $> P_1' \geq 20\text{ kPa(a)}$ quando $T_1' = 60^\circ\text{C}$ até pressão atmosférica $> P_1' \geq 84\text{ kPa(a)}$ quando $T_1' = 95^\circ\text{C}$, de tal forma que a impregnação do material calcinado com o componente catalisador ativo ou seu precursor e a secagem parcial do material impregnado ocorre, com o estágio inicial de tratamento sendo descontinuado anteriormente a ou em um ponto onde o material impregnado possui uma LOI que seja menor que 1,2 vezes a sua LOI_{iw} , com o tratamento inicial sendo efetuado de forma gradual; em seguida, em um estágio subsequente de tratamento, submeter o material impregnado parcialmente seco a um tratamento em uma temperatura T_2' e a uma pressão sub-atmosférica P_2 tal que $60^\circ\text{C} < T_2' \leq 95^\circ\text{C}$ e $T_2' > T_1'$ e/ou $P_2' < 20\text{ kPa(a)}$ e $P_2' < P_1'$, para obter desta forma uma secagem mais vigorosa do material impregnado no estágio subsequente de tratamento que no estágio inicial de tratamento, e com a taxa de secagem sendo controlada tal que, no ponto de molhagem incipiente, a taxa de secagem é superior a $(0,048\text{h}^{-1}) \text{ LOI}_{\text{iw}}$, com o material impregnado seco sendo assim produzido; e, calcinar o material impregnado seco, para obter o precursor de catalisador.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, é usado como precursor do componente catalisador ativo na segunda etapa de impregnação, e onde de 1,18 x_1y_1 a 1,82 x_1y_1 kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são usados no estágio inicial de tratamento da segunda etapa de impregnação onde x_1 é o volume de poro BET do material calcinado da primeira etapa de impregnação, em ml/g, e y_1 é a massa do material calcinado da primeira etapa de impregnação a ser impregnado da segunda etapa de impregnação, em kg, com a condição de que a quantidade de

Co(NO₃)₂.6H₂O usada na segunda etapa de impregnação, é ajustada para a eventualidade de que a quantidade máxima de Co(NO₃)₂.6H₂O, conforme determinada pela fórmula $1,82x_1y_1$, resulte em uma carga desejada de cobalto do precursor de catalisador sendo excedida; e, que inclui, na segunda etapa de impregnação, dissolver inicialmente o Co(NO₃)₂.6H₂O em água, com suficiente água sendo usada de tal forma que o volume da solução seja $>x_1y_1l$; aquecer a solução até uma temperatura entre 60°C e 95°C; adicionar o inventário final de y_1 kg do material calcinado da primeira etapa de impregnação a esta solução e na pressão atmosférica, para formar a pasta, e misturar continuamente a pasta.

- 10 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que, no estágio inicial de tratamento da segunda etapa de impregnação, o vácuo é gradualmente aplicado à pasta, sob contínua mistura da mesma, com $60^\circ \text{C} \leq T_1' \leq 95^\circ \text{C}$, e com pressão atmosférica $> P_1' \geq 20 \text{ kPa(a)}$, onde o estágio inicial de tratamento da segunda etapa de impregnação é continuado até que a perda na ignição ('LOI') do material impregnado é 1,2 vezes a LOI_{iw}, e onde, quando a LOI do material impregnado é 1,2 vezes a LOI_{iw}, uma evacuação aumentada é aplicada do estágio subsequente de tratamento da segunda etapa de impregnação de tal forma que $P_2' < P_1'$, enquanto é assegurado que a temperatura do material impregnado parcialmente seco é controlada entre 60°C e 95°C, sob contínua mistura, de tal forma que uma secagem mais forçada ocorra durante o estágio subsequente de tratamento.

- 25 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a secagem a vácuo mais forçada durante o estágio subsequente de tratamento se processa de uma maneira ininterrupta na pressão mínima alcançável P_2' , com a secagem a vácuo nessas condições sendo mantida até que um valor máximo da LOI claramente definido seja alcançado, com esse valor máximo da LOI sendo menor que, ou igual a, 0,90 vezes a LOI_{iw}; que inclui, durante o estágio subsequente de tratamento, controlar a razão de secagem da pasta pelo controle da pressão sub-atmosférica P_2' , pelo controle ou ajuste do grau de mistura, pelo

controle ou ajuste da temperatura de tratamento T_2' e/ou pela introdução de ar quente na pasta.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de inclui armazenar o veículo ou suporte impregnado seco do estágio subsequente de tratamento em condições ambientes em um ambiente seco antes da calcinação do mesmo, com o tempo de armazenagem sendo menor que $((-8,1/LOI_{iw})LOI_{descarregado} + 26,2)$ horas, onde $LOI_{descarregado}$ é a LOI no qual o estágio de tratamento subsequente é terminado.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12, caracterizado pelo fato de que a calcinação do material impregnado seco é efetuada em um calcinador de leito fluidizado, ou em um calcinador de forno rotativo, à uma temperatura de 200°C a 300°C; e/ou em que, durante o primeiro estágio de tratamento da primeira etapa de impregnação e/ou durante o primeiro estágio de tratamento da segunda etapa de impregnação, se adiciona um sal precursor, solúvel em água, de paládio, Pd, platina, Pt, como dopante capaz de aumentar a capacidade de redução do componente ativo, estando a proporção em massa do metal paládio ou platina em relação ao metal cobalto, entre 0,01:100 e 0,3:100.

14. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que se utilizam de 1,18xy a 1,82xy kg de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ no estágio de tratamento inicial, onde x é o volume de poros BET do suporte de alumina em ml/g, e y é a massa de suporte de alumina a impregnar, em kg, e que inclui, inicialmente, a dissolução do $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ na água, sendo utilizada água suficiente para que o volume da solução seja $>xy$ l; adição do suporte à solução à temperatura ambiente, para formar a pasta, e posteriormente o aquecimento da pasta até uma temperatura elevada que é de entre 60°C e 95°C, sendo a pressão sub-atmosférica ou o vácuo que se aplica durante o estágio de tratamento inicial, até 20 kPa(a).

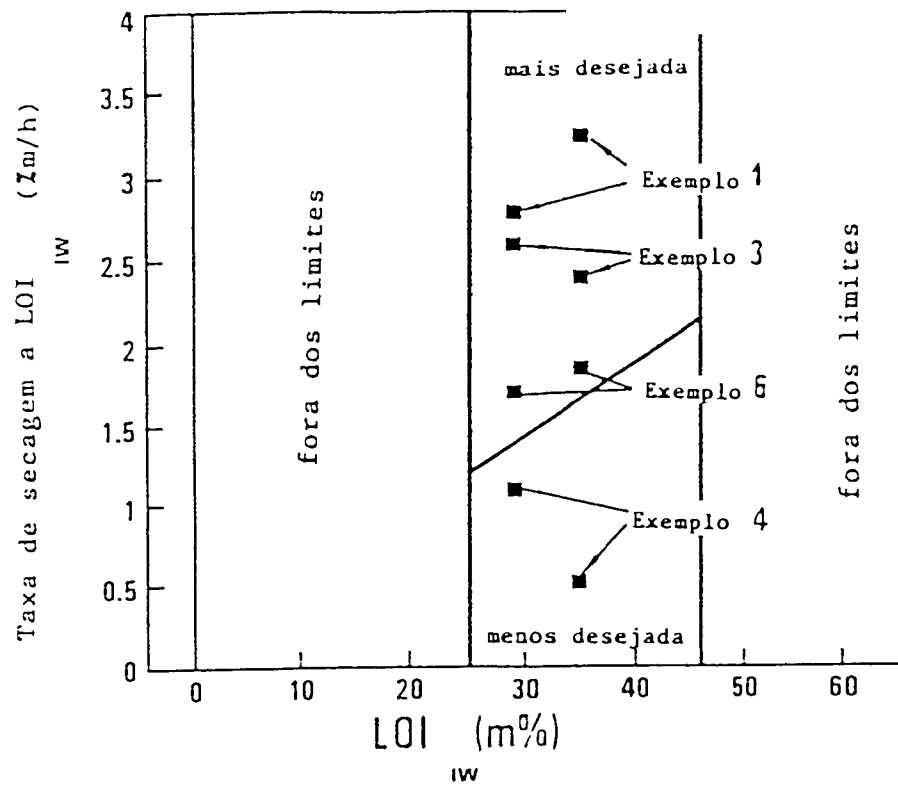
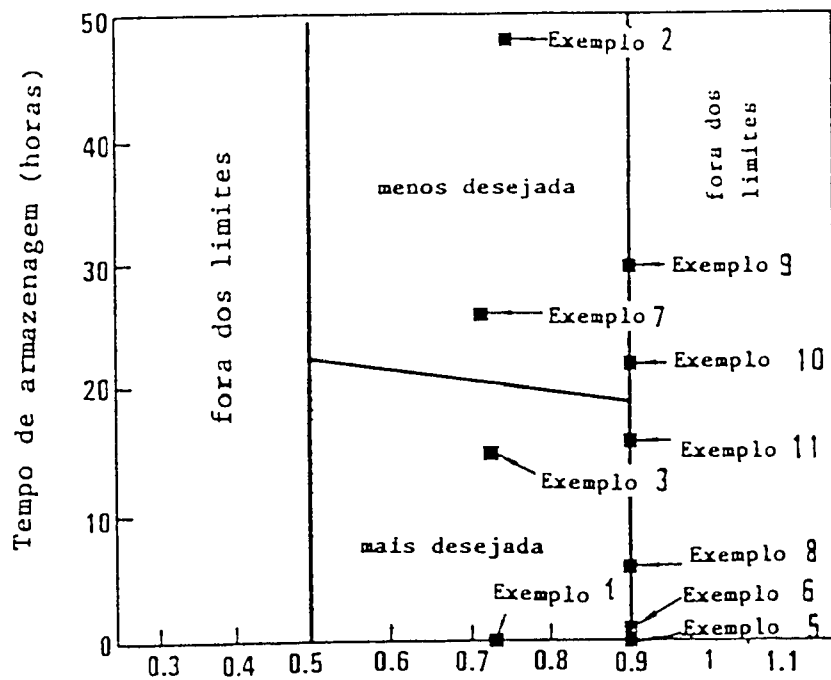


FIG 1



Valor da LOI após descarga do secador de vácuo
(expressa na forma de um múltiplo da LOI à humidade incipiente)

FIG 2

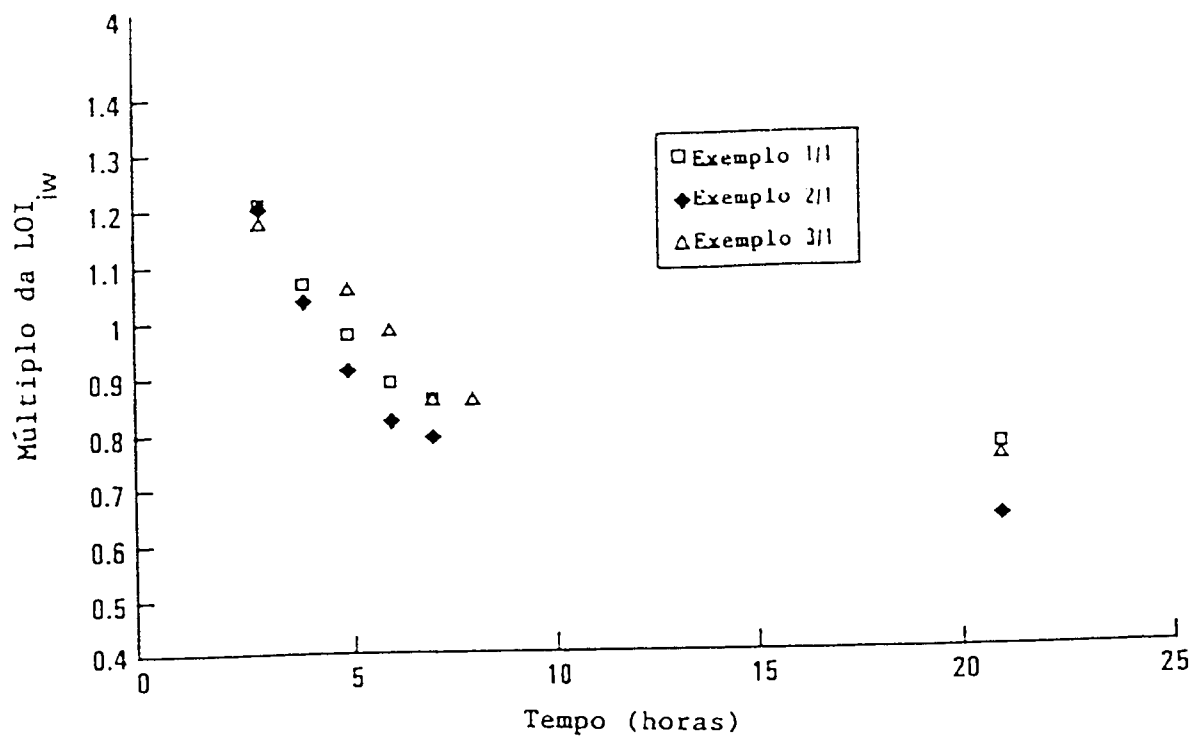


FIG 3(a)

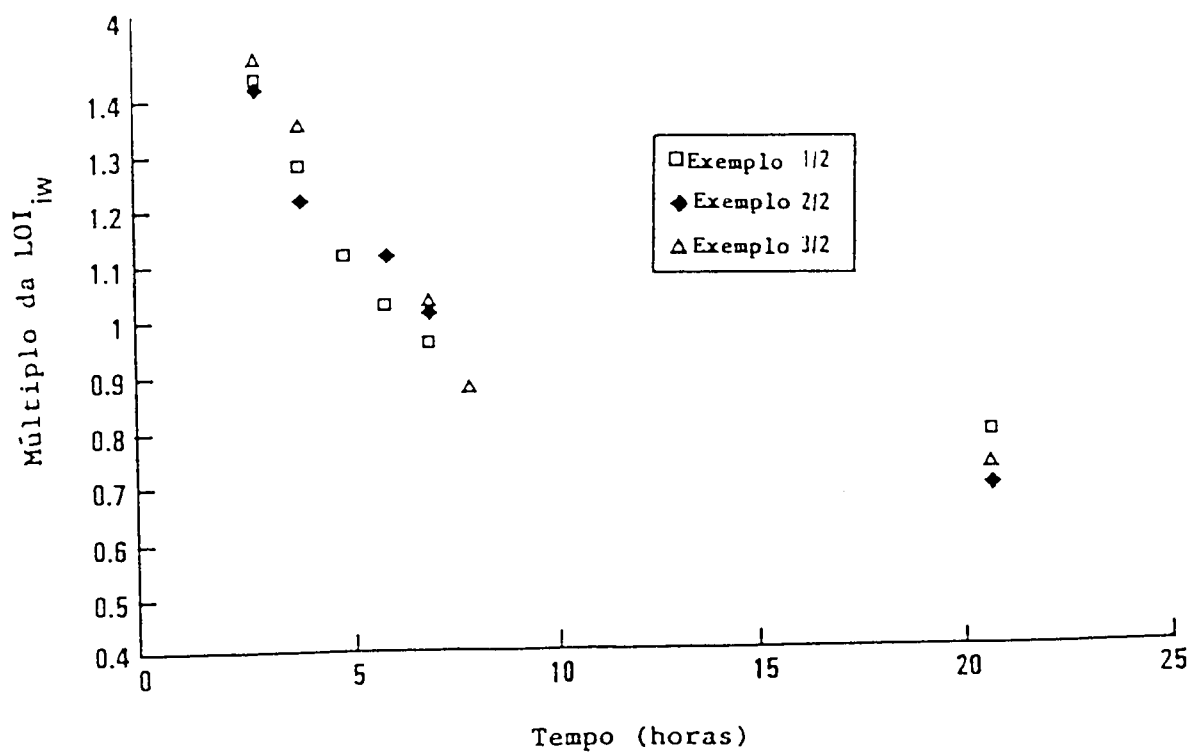


FIG 3(b)

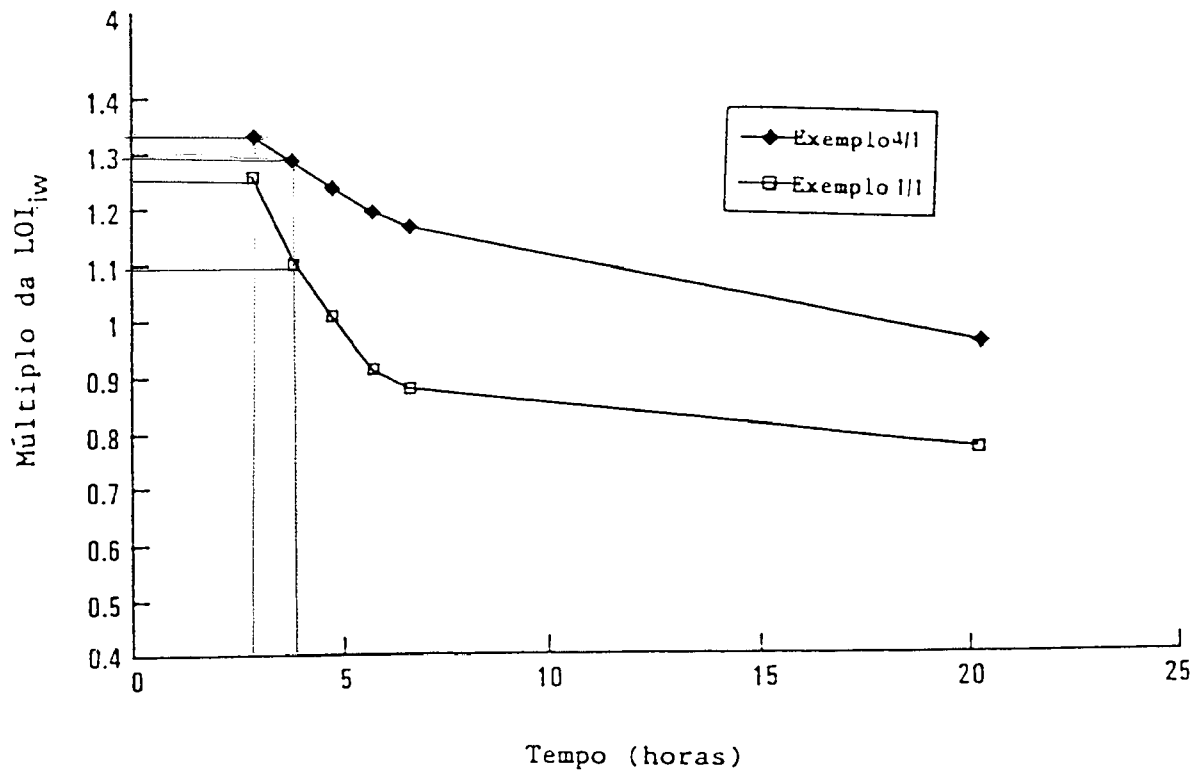


FIG 4(a)

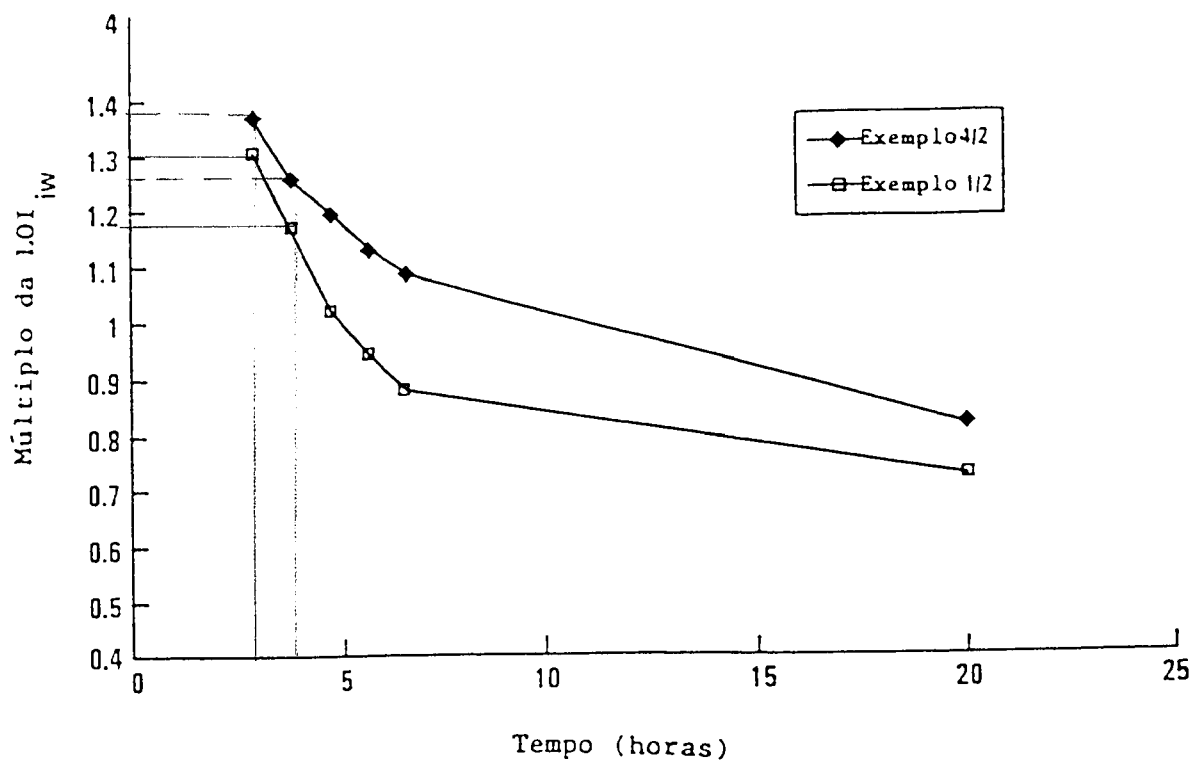


FIG 4(b)

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRECURSOR DE CATALISADOR".

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um precursor de catalisador, que compreende submeter, em um estágio de tratamento inicial, uma pasta de um suporte de catalisador, um precursor de componente de catalisador ativo, e água, a tratamento a temperatura elevada e a pressão sub-atmosférica, para impregnar o suporte com o precursor e para secar parcialmente o suporte impregnado. O estágio de tratamento inicial não continua para além do ponto em que o veículo impregnado possui uma LOI que seja inferior a $1,2 \text{ LOI}_{iw}$. em um estágio de tratamento subsequente, o suporte impregnado parcialmente seco é submetido a secagem mais vigorosa a temperatura elevada e a pressão sub-atmosférica para obter um veículo impregnado seco que é calcinado para obter o precursor de catalisador. O precursor de catalisador é reduzido para obter um catalisador.