



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

(11) PI 0911218-9 B1

(22) Data do Depósito: 03/04/2009

(45) Data de Concessão: 16/01/2018



(54) Título: "PROCESSOS PARA PREPARAR UMA PRECURSOR DO CATALISADOR DA SÍNTESE DE FÍSCHER-TROPSCH COM BASE EM COBALTO, PARA PREPARAR UM CATALIZADOR DA SÍNTESE DE FÍSCHER-TROPSCH, E PARA PRODUIR HIDROCARBONETOS"

(51) Int.Cl.: B01J 23/75; C10G 2/00

(30) Prioridade Unionista: 15/04/2008 ZA 2008/03339, 15/04/2008 US 61/044934

(73) Titular(es): SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD.

(72) Inventor(es): JAN VAN DE LOOSDRECHT; MICHAEL STEVEN DATT; JAN MATTHEUS BOTHA

“PROCESSOS PARA PREPARAR UM PRECURSOR DO CATALISADOR DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH COM BASE EM COBALTO, PARA PREPARAR UM CATALISADOR DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH, E PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS”

5 Esta invenção diz respeito aos catalisadores. Em particular, esta diz respeito a um processo para preparar um precursor do catalisador da síntese de Fischer-Tropsch com base em cobalto, a um processo para preparar um catalisador da síntese de Fischer-Tropsch, e a um processo para produzir hidrocarbonetos que inclui usar o catalisador da síntese de Fischer-Tropsch.

10 O requerente está ciente de que catalisadores da síntese de Fischer-Tropsch (FTS) com base em cobalto em um suporte podem ser sintetizado por intermédio da impregnação de um sal de cobalto em um suporte, junto com a secagem do suporte impregnado, seguido pela calcinação do suporte impregnado resultante, para obter um precursor do catalisador de
 15 FTS, e depois reduzindo o precursor para obter os catalisadores da FTS. Estes catalisadores da FTS de cobalto deste modo contêm cobalto dispersado, incluindo cristalitos de cobalto.

A US 5.945.459 descrevem o uso de ácidos carboxílicos multifuncionais durante a impregnação e preparação dos catalisadores da FTS
 20 de cobalto em que o ácido carboxílico multifuncional é caracterizado como tendo a fórmula



com C sendo um átomo de carbono sp^3 e $n = 1$ a 4. Os exemplos destes ácidos carboxílicos multifuncionais são ácido malônico,
 25 ácido aspártico, ácido succínico e ácido cítrico. A aplicação destes ácidos carboxílicos permite que muito menos rênio seja usado como promotor enquanto ainda fornecendo os catalisadores com uma alta dispersão de metal ativo e alta atividade.

A US 6.136.868 ocupa-se com a co-impregnação de um suporte com metais ativos e carboidratos ou açúcares, caracterizados como monossacarídeos ou dissacarídeos, com o objetivo de obter uma alta dispersão de metal ativo e alta atividade. A co-impregnação dos carboidratos ou açúcares permite ainda que níveis muito menores do promotor de metal nobre de rênio sejam usados.

A US 5.856.260 descreve a co-impregnação de um suporte com metais ativos e um poliol ou álcool poliídrico com o objetivo de obter uma alta dispersão e atividade de metal ativo. A co-impregnação dos polióis ou álcool poliídricos também permite que menores níveis de promotor de rênio sejam usado, como é o caso na US 6.136.868 e US 5.945.459. Preferivelmente, os polióis têm a fórmula



com todos os átomos de carbono sendo átomos de carbono sp^3 e n preferivelmente sendo de 2 a 4.

A US 5.248.701 descreve a preparação de catalisadores da FTS não sustentados mistos de cobalto e manganês por intermédio da co-impregnação com cobalto e um ácido alfa-hidróxi carboxílico seguido pela calcinação para formar o espinélio misto de cobalto e manganês. O ácido alfa-hidróxi carboxílico contem um ou mais grupos hidróxi (OH). Usar estes ácido alfa-hidróxi carboxílico melhora a área de superfície do espinélio e de uma fase mista substancialmente homogênea.

A WO 01/76734 descreve a impregnação sequencial de um ácido alfa-hidróxi carboxílico e um metal ativo, seguido pela calcinação. Os ácidos alfa-hidróxi carboxílicos adequados são o ácido cítrico, glicólico, málico, glicérico, e tartárico. Todos estes ácidos carboxílicos contêm um grupo hidróxi. O objetivo é obter uma distribuição macroscópica homogênea, o que melhora a seletividade e/ou atividade e minimiza o desgaste ou diminui o metal ativo.

A WO 03/004153 divulga a adição de tensoativos, preferivelmente tensoativos não iônicos, ao metal ativo contendo soluções de impregnação que são usadas para impregnar um suporte, com o objetivo de fazer um catalisador da FTS de alta atividade. Os tensoativos não iônicos
 5 podem ser alquilfenóis polioxietilenados etoxilados, e outros. Quando o tensoativo é catiônico, os tensoativos adequados incluem sais de amina orgânica quaternários de cadeia longa, sais de amina orgânica quaternários polietilenados de cadeia longa, e outros.

É um objetivo desta invenção fornecer um catalisador de FTS
 10 tendo uma dispersão de cobalto melhorada, resultando em um desempenho catalítico melhorado. Este objetivo é obtido quando o catalisador é preparado de acordo com o processo da invenção.

Deste modo, de acordo com um primeiro aspecto da invenção, é fornecido um processo para preparar um precursor do catalisador da síntese
 15 de Fischer-Tropsch com base em cobalto, cujo processo inclui

introduzir um ácido carboxílico multifuncional tendo a fórmula geral (1)



ou um precursor deste, onde

20 C^* em cada um dos $\text{C}^* \text{R}_1$ e $\text{C}^* \text{R}_2$ é um carbono sp^2 , e

R_1 e R_2 são os mesmos ou diferentes, e são cada um selecionados do grupo que consiste de hidrogênio e um grupo orgânico, dentro e/ou sobre um suporte de catalisador particulado, com a razão da quantidade de ácido carboxílico multifuncional usado com relação à área de superfície do suporte sendo de pelo menos $0,3 \mu\text{mol}$ de ácido carboxílico/ m^2
 25 da área de superfície do suporte;

simultaneamente com a introdução do ácido carboxílico dentro e/ou sobre o suporte do catalisador, ou subsequente a este, introduzindo um composto de cobalto dentro e/ou sobre o suporte do catalisador; e

calcinando o suporte impregnado para obter o precursor do catalisador da síntese de Fischer-Tropsch com base em cobalto.

A introdução do ácido carboxílico dentro ou sobre o suporte do catalisador pode ser através da impregnação. A introdução do composto de cobalto dentro e/ou sobre o suporte do catalisador também pode ser através da impregnação.

Deve ser apreciado que a introdução do ácido carboxílico de acordo com a fórmula (1) dentro e/ou sobre o suporte do catalisador pode ser efetuada simultaneamente com a introdução do composto de cobalto dentro e/ou sobre o suporte do catalisador. Quando a introdução do ácido carboxílico e a introdução do composto de cobalto são por intermédio da impregnação, a impregnação do suporte com o ácido carboxílico será deste modo efetuada simultaneamente com a impregnação do suporte com o composto de cobalto. Um líquido ou solvente carregador comum é então preferivelmente usado. O suporte pode ser um suporte modificado que contém um agente de modificação inorgânico como descrito abaixo.

Foi surpreendentemente descoberto que quando o precursor do catalisador da FTS resultante é convertido a um catalisador da FTS por intermédio da redução, o catalisador tem alta atividade de FTS. Também foi surpreendentemente descoberto que usando-se um ácido carboxílico tendo a fórmula (1), um alto grau de dispersão e atividade cobalto (metal e/ou óxidos) é obtido no catalisador, mesmo quando usando razões de baixa dosagem de ácido carboxílico para a área de superfície do suporte, como anteriormente especificado. Além disso, o uso de níveis de dosagem menores de ácido orgânico resultará em uma diminuição da reação exotérmica observada durante a calcinação do catalisador seco, devido à oxidação do ácido orgânico.

Deste modo, enquanto a razão da quantidade de ácido carboxílico usado com relação à área de superfície do suporte deve ser de pelo

menos 0,3 μmol de ácido carboxílico/ m^2 da área de superfície do suporte como anteriormente apresentado, o requerente descobriu que a quantidade máxima do ácido carboxílico usado com relação à área de superfície do suporte pode ser normalmente limitada a 10 μmol de ácido carboxílico/ m^2 de área de superfície do suporte. Deste modo, a quantidade de ácido carboxílico usado com relação à área de superfície do suporte pode ser na faixa de 0,3 a 10 μmol de ácido carboxílico/ m^2 de área de superfície do suporte, preferivelmente de 0,3 a 4,4 μmol de ácido carboxílico/ m^2 de área de superfície do suporte, mais preferivelmente de 0,3 a 3,75 μmol de ácido carboxílico/ m^2 de área de superfície do suporte. Ainda mais particularmente, a razão da quantidade de ácido carboxílico usado com relação à área de superfície do suporte pode ser de 1,25 a 3,75 μmol de ácido carboxílico/ m^2 de área de superfície do suporte.

O suporte pode ser um suporte não modificado, isto é, um suporte que não contem nenhum agente de modificação inorgânico. Contudo, ao invés disso, o suporte pode ser um suporte modificado que contem um agente de modificação inorgânico. O agente de modificação inorgânico pode, em particular, ser um elemento da Tabela Periódica os Elementos que aumenta a inércia do suporte do catalisador para a dissolução em um ambiente aquoso durante a impregnação cobalto ou para o ataque hidrotérmico durante a síntese de Fischer-Tropsch, e/ou pode ser um elemento da Tabela Periódica dos Elementos que modifica o volume de poro do suporte. Deste modo, o agente de modificação inorgânico pode ser selecionado do grupo que consiste de Si, Co, Ce, Cu, Zn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Ti, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ge, U, Nb, Ta, W, La, Zr e Zn e misturas destes. Em uma forma de realização preferida da invenção o agente de modificação inorgânico pode ser Si.

O suporte do catalisador pode ser alumina (Al_2O_3), dióxido de titânio (TiO_2), sílica (SiO_2), magnésia (MgO), sílica-alumina, ou misturas

destes. A sílica-alumina é preferida e preferivelmente tem um teor de sílica de menos do que 10 % em peso.

A área de superfície do suporte pode ser determinada por intermédio de uma análise BET padrão.

5 Com relação ao ácido carboxílico, R_1 e R_2 são preferivelmente cada um selecionado do grupo que consiste de hidrogênio e um hidrocarboneto. Preferivelmente, o hidrocarboneto é um alquila. Mais particularmente, o alquila pode ser aquele tendo não mais do que seis átomos de carbono, preferivelmente aquele tendo não mais do que três átomos de
10 carbono. Em uma forma de realização preferida da invenção, o alquila pode ser metila.

Em uma versão da invenção, pelo menos um dos R_1 ou R_2 pode ser hidrogênio. Em uma forma de realização da invenção, tanto R_1 quanto R_2 pode ser então hidrogênio. Em uma forma de realização alternativa,
15 R_1 pode ser hidrogênio enquanto R_2 pode ser um alquila, preferivelmente metila.

Em uma forma de realização da invenção os átomos de C^* podem ser ligados uns aos outros por intermédio da uma ligação dupla. R_1 e R_2 podem ser depois localizados na posição trans com relação uns aos outros.
20 Alternativamente, contudo, R_1 e R_2 podem ser localizados na posição cis com relação uns aos outros.

A princípio, qualquer ácido carboxílico multifuncional correspondente com a fórmula (1) pode ser usado, ou um precursor deste tal como um anidrido. Os exemplos não limitantes de ácidos carboxílicos
25 adequados são ácido maléico, ácido mesacônico, ácido citracônico, e ácido fumárico. Um exemplo de um precursor ácido adequado é anidrido maléico. As misturas de ácidos da fórmula (1) ou precursores destes também podem ser usados, como podem as misturas de ácidos da fórmula (1) ou precursores

destes com ácidos, ou precursores destes, que não correspondem com a fórmula (1).

O suporte do catalisador também pode ser impregnado com um promotor de redução. O promotor de redução pode ser Pt, Pd ou Ru, ou
5 misturas destes. A impregnação do promotor de redução pode ocorrer simultaneamente com a introdução do ácido carboxílico dentro e/ou sobre o suporte do catalisador e/ou simultaneamente com a impregnação do suporte com o composto de cobalto.

O processo também pode incluir a etapa de secagem do
10 suporte que contêm ácido carboxílico. A secagem pode ocorrer antes da impregnação do suporte com o composto de cobalto.

O composto de cobalto pode ser um sal de cobalto. O sal de cobalto pode, em particular, ser nitrato de cobalto, mais preferivelmente $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

15 O composto de cobalto pode ser impregnado sobre e/ou dentro do suporte por intermédio do método de umidade incipiente. Alternativamente, o composto de cobalto pode ser impregnado sobre um ou dentro do suporte por intermédio da impregnação de pasta fluida.

O processo pode incluir a etapa de secagem pelo menos parcial
20 do suporte impregnado com o composto de cobalto antes de calcinar o suporte impregnado.

O precursor catalisador pode ser preparado por intermédio de mais do que uma, tal como duas, ou ainda várias etapas de impregnação, de secagem e calcinação dos compostos de cobalto. O ácido carboxílico pode
25 então, além disso ser introduzido durante a primeira tal etapa de impregnação, secagem e calcinação como anteriormente descrito, também ser adicionado durante pelo menos um, ou durante cada etapa de impregnação, secagem e calcinação subsequente.

Geralmente, a impregnação com o composto de cobalto pode ser efetuada em uma pressão sub-atmosférica. Preferivelmente a secagem do suporte impregnado com o composto de cobalto é efetuada na pressão sub-atmosférica.

5 Mais particularmente, a impregnação do suporte com o composto de cobalto e o ácido carboxílico e a secagem pelo menos parcial, pode ser efetuada como segue:

Em uma primeira etapa de impregnação, submeter o suporte do catalisador ao tratamento com uma solução contendo o composto de cobalto e o ácido carboxílico, em uma temperatura T1 onde $40^{\circ}\text{C} \leq T1 \leq 95^{\circ}\text{C}$ e em uma pressão sub-atmosférica P1 onde P1 varia de pressão atmosférica $> P1 \geq 5\text{kPa}$ (a), tal que a impregnação do suporte do catalisador com o composto de cobalto e ácido carboxílico e a secagem parcial deste ocorre, para deste modo obter um suporte do catalisador impregnado
10 parcialmente seco;

calcinar o suporte impregnado parcialmente seco;

em uma segunda etapa de impregnação, submeter o suporte do catalisador calcinado impregnado ao tratamento com uma solução que contém o composto de cobalto, em uma temperatura T1 onde $40^{\circ}\text{C} \leq T1 \leq 95^{\circ}\text{C}$ e
20 em uma pressão sub-atmosférica P1 onde P1 varia da pressão atmosférica $> P1 \geq 5\text{kPa}$ (a), tal que a impregnação do suporte do catalisador modificado com o composto de cobalto e a secagem parcial deste ocorre, para deste modo obter um suporte do catalisador impregnado parcialmente seco; e

calcinar o suporte do catalisador impregnado parcialmente
25 seco.

A introdução do ácido carboxílico pode ser adicionalmente efetuada durante a segunda etapa de impregnação e/ou durante outra etapa de impregnação subsequente, bem como durante a primeira etapa de impregnação.

Durante uma ou ambas as etapas de impregnação, o processo pode incluir adicionar um sal precursor solúvel em água de Pt, Pd, ou Ru, ou misturas destes como um dopante capaz de melhorar a capacidade de redução do precursor do catalisador.

5 A calcinação é tipicamente efetuada em um leito fluidizado, ou em uma estufa rotativa. A temperatura de calcinação máxima pode ser de 200 °C a 400 °C, mais preferivelmente entre 200 °C a 300 °C. Mais particularmente, as condições de calcinação podem ser seleccionadas tal que substancialmente todo o cobalto que pode ser submetido à redução está
10 presente em um estado calcinado, para obter o precursor do catalisador.

Quando usando a calcinação de leito fluidizado e usando ar como o meio de fluidização, a velocidade do ar espacial durante a calcinação do precursor do catalisador contem o ácido carboxílico multifuncional da fórmula (1) (o qual pode ser ácido maléico), ou um precursor deste, pode ser
15 entre 0,7 e 13,5 m³_n/(kg de Co(NO₃)₂.6H₂O)/hora, mais preferivelmente entre 0,9 e 6,8 m³_n/(kg de Co(NO₃)₂.6H₂O)/hora, e mais preferivelmente entre 4,1 e 6,8 m³_n/(kg de Co(NO₃)₂.6H₂O)/hora.

A taxa de aquecimento durante a calcinação do precursor do catalisador que contem o ácido carboxílico multifuncional da fórmula (1) (o qual pode ser ácido maléico), ou um precursor deste, pode ser entre 0,1 e 10
20 °C/min, preferivelmente entre 0,5 e 5 °C/min, mais preferivelmente entre 0,8 e 3 °C/min.

De acordo com um segundo aspecto da invenção, é fornecido um processo para preparar um catalisador da síntese de Fischer-Tropsch, que
25 inclui reduzir um precursor do catalisador obtido através do processo de acordo com o primeiro aspecto da invenção, para deste modo obter o catalisador da síntese de Fischer-Tropsch.

O precursor do catalisador pode ser ativado através da redução comunicando-se o precursor do catalisador com hidrogênio puro ou com uma

mistura gasosa contendo hidrogênio em uma temperatura que varia de 250 °C a 550 °C, preferivelmente de cerca de 300 °C a cerca de 425 °C, preferivelmente por um período que varia de 0,5 hora a cerca de 24 horas e preferivelmente em uma pressão que varia da ambiente até cerca de 40
5 atmosferas.

De acordo com um terceiro aspecto da invenção, é fornecido um processo para produzir hidrocarbonetos, que inclui comunicar um gás de síntese que compreende hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO) em uma temperatura elevada entre 180 °C a 250 °C e uma pressão elevada entre
10 10 e 40 bar com um catalisador da síntese de Fischer-Tropsch produzido através do processo do segundo aspecto da invenção, usando uma reação de Fischer-Tropsch do hidrogênio com o monóxido de carbono.

A invenção será agora descrita em maiores detalhes, com referência aos seguintes exemplos não limitantes e com referência às figuras
15 em anexo (Figuras 1 e 2), que mostra representações gráficas do tamanho do cristalito de Co₃O₄ *versus* a dosagem do ácido orgânico em um suporte do catalisador para os Catalisadores de 1 a 11 (Figura 1) e Catalisadores de 14 a 22 (Figura 2).

EXEMPLO 1 - Preparação do Catalisador Comparativo 1

Um catalisador da síntese de Fischer-Tropsch (“FTS”) de fase de pasta fluida de 30 g de Co/0,075 g de Pt/100 g (1,5 g de Si/100 g de Puralox SCCa 2/150) foi preparado em um suporte pré-formado modificado
20 particulado de 1,5 g de Si/100 g de Puralox SCCa 2/150 (marca comercial) usando impregnação e secagem da fase de pasta fluida aquosa, seguido pela calcinação direta de leito fluidizado como geralmente divulgado na US 5733839, US 6638889 e US 6455462, que são aqui incorporadas por referência. O Puralox SCCa 2/150 é um suporte de catalisador particulado de gama-alumina pré-formado puro, e é preparado através da calcinação da boemita. Contudo, neste caso o suporte foi modificado, durante a fabricação

deste, de modo que este continha 1,5g de suporte Si/100g. Para esta fabricação, o procedimento usado foi como é descrito no exemplo 1 da US 6638889.

Em particular, o catalisador foi preparado como segue:

5 43,70 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 40 ml de água destilada, e 0,024 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (dissolvido em 10 ml de água destilada) foi adicionado a esta solução em um 500 ml frasco de bola redonda em um rotorvapor a 60 °C e pressão atmosférica, onde em seguida, 50,0 g do suporte pré formado de 1,5 g de Si/100 g de Puralox SCCa 2/150 modificado
10 foi adicionado à solução. A impregnação de fase de pasta fluida aquosa e a secagem no vácuo foram efetuadas usando o seguinte procedimento:

Temperatura do banho de óleo (° C)	Pressão do rotorvapor (mbar)(a)	Tempo (minutos)
60	Atmosférica	10
60	260	30
70	260	90
85	260	60
85	50	240

Este intermediário secado no vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de etapa de calcinação de leito fluidizado, de acordo com o seguinte procedimento:

15 •Fluxo de ar contínuo de $1,7 \text{ dm}^3_{\text{n}}/\text{min}$, que é uma velocidade do ar espacial de $2,3 \text{ m}^3_{\text{n}}/(\text{kg de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{hora}$

•Programa de temperatura:

De 25 °C a 250 °C a 1 °C/min e mantendo esta a 250 °C por 6 horas

20 50,0 g deste material calcinado intermediário foram submetidos à seguinte segunda etapa de impregnação e calcinação de cobalto/platino:

25 23,51 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 40 ml de água destilada e 0,039 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (dissolvido em 10 ml de água destilada) foi adicionado a esta solução em um frasco de bola redonda de 500

ml em um rotorvapor a 60 °C e pressão atmosférica, e 50,0 g do primeiro intermediário de cobalto/platino impregnado e calcinado foram adicionados. A impregnação da fase de pasta fluida aquosa e a secagem no vácuo foi efetuada usando o seguinte procedimento:

Temperatura do banho de óleo (° C)	Pressão rotorvapor (mbar)(a)	Tempo (minutos)
60	Atmosférica	10
60	260	30
70	260	90
85	260	60
85	50	240

5 Este intermediário secado no vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidizado, de acordo com o seguinte procedimento:

- Fluxo de ar contínuo de $1,7 \text{ dm}^3_{\text{n}}/\text{min}$ que é uma velocidade do ar espacial de $4,3 \text{ m}^3_{\text{n}}/(\text{kg de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O})/\text{hora}$

10 •Programa de temperatura:

De 25 °C a 250 °C a 1 °C/min e mantendo esta a 250 °C por 6 horas.

Na preparação das operações da síntese Fischer-Tropsch (FTS) em um reator de tanque de agitação contínua ('CSTR') de fase de pasta fluida de escala laboratorial, este material calcinado foi reduzido e revestido com
15 cera de acordo com o seguinte procedimento:

8,0g do catalisador foi reduzido a 1 bar em H_2 puro (velocidade espacial = $2,0 \text{ H}_2 \text{ M}^3_{\text{n}}/(\text{kg de catalisador})/\text{hora}$) enquanto a temperatura foi aumentada de 25 °C a 425 °C em uma taxa de 1 °C/min onde
20 em seguida a temperatura foi mantida constante nesta temperatura de 425 °C for 16 horas.

O catalisador reduzido foi deixado resfriar até a temperatura ambiente em cujo estágio o hidrogênio foi substituído por argônio, e o catalisador descarregado em cera de Fischer-Tropsch fundida sob a proteção

de uma manta de argônio. Este catalisador revestido por cera foi depois transferido ao reator pastoso.

EXEMPLO 2 - Preparação dos catalisadores de 2 a 10

Os catalisadores de 2 a 10, todos da composição 30 g de
5 Co/0,075 g de Pt/100 g (1,5 g de Si/100 g de Puralox SCCa 2/150), foram preparados de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, exceto que uma quantidade especificada de um ácido carboxílico, como identificado na Tabela 1, foi em cada caso adicionada à solução aquosa de nitrato de cobalto/nitrato de platino durante a primeira etapa de impregnação (Tabela 1)
10 antes da secagem. Nenhum ácido carboxílico foi adicionado durante a segunda etapa de impregnação. Os catalisadores de 2 a estão de acordo com a invenção. Os catalisadores 9 e 10 são comparativos. As quantidades dos respectivos ácidos adicionados são mostradas na Tabela 1.

EXEMPLO 3 - Preparação do Catalisador Comparativo 11

15 O catalisador 11 foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, exceto que o suporte alumina modificado com sílica foi primeiro modificado com diidrato oxálico antes da impregnação com nitrato de cobalto. O suporte foi modificado misturando-se 2,72 g de diidrato oxálico com 50g de suporte modificado com sílica em 100 ml de água. A
20 água foi depois evaporada sob pressão reduzida em um evaporador rotatório para render um pó de fluxo livre. O suporte orgânico modificado foi depois usado como descrito no Exemplo 1.

EXEMPLO 4 - Preparação do Catalisador 12 de acordo com a invenção

25 O catalisador 12 foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 2, exceto que o catalisador foi calcinado usando uma taxa de aquecimento de 3 °C/min durante tanto a primeira quanto a segunda calcinação.

EXEMPLO 5 - Preparação do Catalisador 13 de acordo com a invenção

O Catalisador 13 foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, exceto que o suporte de alumina modificado com sílica foi primeiro modificado com ácido maléico antes da impregnação com nitrato de cobalto. O suporte foi modificado misturando-se 2,5 g de ácido maléico com 50 g de suporte modificado com sílica em 100 ml de água. A água foi depois evaporada sob pressão reduzida em um evaporador rotatório para produzir um pó de fluxo livre. O suporte orgânico modificado foi depois usado como para o exemplo 1.

EXEMPLO 6 - Preparação dos catalisadores de 14 a 22

Os catalisadores de 14 a 22, todos da composição de 16 g de Co/0,025 g de Pt/100 g (1,5 g de Si/100 g de Puralox SCCa 2/150), foram preparados de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, exceto que uma quantidade especificada de um ácido carboxílico, como identificado na Tabela 2, foi em cada caso adicionada à solução aquosa de nitrato de cobalto/nitrato de platino durante a primeira etapa de impregnação antes da secagem. A preparação do catalisador foi interrompida após a primeira etapa de impregnação e calcinação, isto é, a segunda etapa de impregnação e calcinação não foi executada. Desta maneira, a carga de cobalto foi mantida em 16 g de Co/100 g de Al₂O₃. As quantidades dos respectivos ácidos adicionados são mostradas na Tabela 2.

EXEMPLO 7 - Preparação do Catalisador 23

O catalisador 23, da composição de 16 g de Co/0,025 g de Pt/100 g (1,5g Si/100 g de Puralox SCCa 2/150), foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 6, exceto que durante a calcinação, um fluxo de ar de 4,8 dm³_n/min, que é uma velocidade do ar espacial de 6,5 m³_n/(kg de Co(NO₃)₂.6H₂O)/hora, foi usado (ver a Tabela 2).

Tabela 1: Quantidade de ácido orgânico adicionado durante a primeira etapa de impregnação na preparação de um catalisador de suporte de 30 g de Co/0,075 g de Pt/ 100g. O ácido somente foi adicionado durante a primeira etapa de impregnação e não na segunda etapa de impregnação.

Número do Catalisador	Ácido orgânico	Moles de ácido orgânico/100 g de suporte	Tamanho/n m* de Co ₃ O ₄	μmol de ácido orgânico/ área de superfície do suporte em m ^{2#}	Ácido orgânico (gramas usados) /50 g de suporte
1 (comp)	-	0 mmol	16,0	0	0 g
2	Ácido maléico	5,1 mmol	14,3	0,32	0,30 g
3	Ácido maléico	12,8 mmol	13,7	0,80	0,74 g
4	Ácido maléico	21,5 mmol	11,3	1,35	1,25 g
5	Ácido maléico	25,5 mmol	10,5	1,59	1,48 g
6	Ácido maléico	43,1 mmol	9,3	2,69	2,50 g
7	Ácido maléico	64,6 mmol	9,3	4,04	3,75 g
8	Ácido mesacônico	43,0 mmol	9,6	2,69	2,80 g
9 (comp)	Ácido succínico	43,0 mmol	11,0	2,69	2,54 g
10 (comp)	Ácido cítrico	43,0 mmol	13,6	2,69	4,52 g
11 (comp)	Ácido oxálico	43,2 mmol	13,5	2,70	2,72 g
12	Ácido maléico	43,1 mmol	11,1	2,69	2,50 g
13	Ácido maléico	43,1 mmol	10,2	2,69	2,50 g

5 *Como determinado pela análise de XRD.

#A área de superfície do suporte é de 160 m²/g como determinado por intermédio de uma análise BET padrão.

As medições padrão da área de superfície foram realizadas em um instrumento Micromeritics Tristar 3000 usando adsorção de N₂. As
10 medições foram realizadas a 77K. Aproximadamente 0,25 g das amostras foram secas e desgaseificadas a 200 °C sob uma corrente de nitrogênio durante a noite antes da análise. A área de superfície foi calculada como a área de superfície de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

15 Tabela 2: Quantidade de ácido orgânico adicionada durante a primeira e única etapa de impregnação na preparação de um catalisador de suporte de 16 g de Co/0,025 g de Pt/100g.

Número do Catalisador	Ácido orgânico	Moles de ácido orgânico/100 g de suporte	Tamanho/n m* de Co ₃ O ₄	μmol de ácido orgânico/ área de superfície do suporte em m ^{2#}	Ácido orgânico (gramas usados) /50 g de suporte
14	Ácido maléico	5,1 mmol	11,2	0,32	0,30 g
15	Ácido maléico	12,8 mmol	10,4	0,80	0,74 g
16	Ácido maléico	21,5 mmol	8,9	1,35	1,25 g
17	Ácido maléico	43,1 mmol	7,6	2,69	2,50 g
18	Ácido maléico	64,6	7,6	4,04	3,75 g

19 (comp)	Ácido cítrico 4,82	43,0 mmol	12,0	2,69	4,52 g
20 (comp)	Ácido cítrico 10	95,2 mmol	11,9	5,95	10,00 g
21 (comp)	Ácido tartárico	33,3 mmol	11,2	2,08	2,50 g
22 (comp)	Ácido tartárico	50,0 mmol	13,4	3,12	3,75 g
23	Ácido maléico	21,5 mmol	7,5	2,69	1,25 g

*Como determinado pela análise de XRD

#A área de superfície do suporte é de 160 m²/g, como determinado por intermédio de uma análise de BET padrão.

Os catalisadores preparados foram analisados para determinar os tamanhos de cristalito de Co₃O₄ médios como uma função dos seus níveis de adição de ácido carboxílico. Isto foi feito em um difractômetro de múltiplos propósitos Philips X'Pert Pro.

Os tamanhos de cristalito de Co₃O₄ médios (nm) de dos cristalitos de Co₃O₄ no catalisador foram determinados através de XRD e são representados graficamente como uma função de μmol de ácido orgânico/m² de área de superfície do suporte na Figura 1 e Figura 2. Nas figuras, quanto menor o tamanho médio do cristalito de Co₃O₄, maior o grau de dispersão dos cristalitos. Um aumento na dispersão e conseqüentemente da área de superfície do metal ativo resulta em um aumento na atividade catalítica como demonstrado mais abaixo para o Catalisador 5 e 6. Os resultados também são dados nas Tabelas 1 e 2.

Operações da síntese de Fischer-Tropsch CSTR:

As operações da síntese de Fischer-Tropsch CSTR de fase de pasta fluida foram realizadas em dois dos catalisadores de ácido orgânico modificados do Exemplo 2, isto é, os Catalisadores 5 e 6, e no catalisador Comparativo do Exemplo 1, isto é, o Catalisador 1. As seguintes condições das reações da síntese de Fischer-Tropsch foram mantidas:

Temperatura do reator: 230,0 °C

Pressão do reator: 17 bar

Inventário do catalisador: cerca de 6 gramas

Conversão (H₂ + CO) : 60 %

razão de entrada de H₂:CO: 1,9:1

Padrão interno de argônio: 12 % em volume

Os catalisadores 5 e 6, que foram deste modo preparados de acordo com a invenção usando ácido maléico como ácido carboxílico (ver a Tabela 1) tinham uma melhora da atividade de 51% e 37% se comparado ao catalisador modificado com um ácido que não orgânico (Catalisador 1) após 6 dias da atividade de FTS sob as condições de reação descritas acima. Deste modo, o uso de um ácido carboxílico de acordo com a fórmula (1) resulta em um aumento no desempenho do catalisador. Os tamanhos dos cristalitos de Co_3O_4 dos catalisadores 5 e 6, que foram de 10,5 nm e 9,3 nm respectivamente, também foram significativamente menores do que o tamanho do cristalito de Co_3O_4 (16,0 nm) do Catalisador 1.

Além disso, é evidente a partir das Tabelas 1 e 2 que quando usando os ácidos carboxílicos multifuncionais tendo a fórmula geral (1) e, portanto, de acordo com a invenção, os tamanhos do cristalito de Co_3O_4 são geralmente menores do que aqueles dos catalisadores preparados usando os ácidos orgânicos que não se relacionam com a fórmula (1) e que deste modo não estão de acordo com a invenção, quando usando a mesma quantidade em mol dos ácidos carboxílicos por área de superfície suporte em m^2 . Deste modo, para os Catalisadores 6 e 8, os tamanhos dos cristalitos são de 9,3 nm e 9,6 nm respectivamente, enquanto para os Catalisadores Comparativos 9, 10 e 11 (produzidos usando quantidades em mol equivalentes de um ácido carboxílico que não se relaciona com a fórmula (1)) os tamanhos dos cristalitos são significativamente maiores a 11,0 nm, 13,6 nm e 13,5 nm respectivamente. Os Catalisadores 6 e 8 terão deste modo atividades significativamente maiores do que os Catalisadores 10, 11 e 12.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um precursor do catalisador da síntese de Fischer-Tropsch com base em cobalto, caracterizado pelo fato de que o processo inclui

5 introduzir um ácido carboxílico multifuncional tendo a fórmula geral (1)



ou um precursor anidrido deste, onde

C* em cada um dos C*R₁ e C*R₂ é um carbono sp², e

10 R₁ e R₂ são os mesmos ou diferentes, e são cada um selecionados do grupo que consiste em hidrogênio e alquila, dentro e/ou sobre um suporte de catalisador particulado, com a razão da quantidade de ácido carboxílico multifuncional usado com relação à área de superfície do suporte sendo de 0,3 – 4,4 μmol de ácido carboxílico/m² de área de superfície do
15 suporte;

 opcionalmente, secar o suporte de catalisador contendo ácido carboxílico;

 simultaneamente com a introdução do ácido carboxílico dentro e/ou sobre o suporte do catalisador, ou subsequente a isto, impregnar o
20 suporte de catalisador com um sal de cobalto, e, opcionalmente com um promotor de redução, e parcialmente secar o suporte impregnado; e

 calcinar o suporte impregnado parcialmente seco em um leito fluidizado em uma temperatura máxima de calcinação de 200°C-400°C e usar ar como o meio de fluidização para obter o precursor do catalisador da síntese
25 de Fischer-Tropsch com base em cobalto.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a introdução do ácido carboxílico dentro e/ou sobre o suporte do catalisador é por intermédio da impregnação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a razão da quantidade de ácido carboxílico usado com relação à área de superfície do suporte é na faixa de 0,3 a 3,75 μmol de ácido carboxílico/ m^2 de área de superfície do suporte.

5 4. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que com relação ao ácido carboxílico, o alquila do grupo a partir do qual R_1 e R_2 são selecionados, é metila.

10 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizado pelo fato de que, com relação ao ácido carboxílico, os átomos C^* são ligados uns aos outros por intermédio de uma ligação dupla.

6. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o ácido carboxílico é ácido maléico.

15 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 6, caracterizado pelo fato de que a impregnação do suporte do catalisador com o promotor de redução ocorre, com a impregnação do promotor de redução ocorrendo simultaneamente com a introdução do ácido carboxílico dentro e/ou sobre o suporte do catalisador e/ou simultaneamente com a impregnação do suporte com o sal de cobalto e/ou a qual inclui a etapa de secar o suporte contendo ácido carboxílico antes da impregnação do suporte
20 com o sal de cobalto.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que pelo menos duas etapas sucessivas de impregnação, secagem pelo menos parcial e calcinação do sal de cobalto são utilizadas e em que o ácido carboxílico é, além de ser introduzido durante a
25 primeira tal etapa de impregnação, secagem pelo menos parcial e calcinação, também é adicionado durante pelo menos uma, ou durante cada, etapa de impregnação, secagem pelo menos parcial e calcinação subsequente.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a impregnação com o sal de cobalto é efetuada em pressão

sub-atmosférica, como é a secagem pelo menos parcial do suporte impregnado com o sal de cobalto.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que durante a calcinação em leito fluidizado a velocidade do ar espacial é entre 0,7 e 13,5m³_n/(kg Co(NO₃)₂.6H₂O)/hora.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a taxa de aquecimento durante a calcinação é entre 0,1 e 10 °C/min.

12. Processo para preparar um catalisador da síntese de Fischer-Tropsch, caracterizado pelo fato de que inclui reduzir um precursor do catalisador obtido através do processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, para deste modo obter o catalisador da síntese de Fischer-Tropsch.

13. Processo para produzir hidrocarbonetos, caracterizado pelo fato de que inclui comunicar um gás de síntese que compreende hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO) em uma temperatura elevada entre 180 °C a 250 °C e uma pressão elevada entre 10 e 40 bar com um catalisador da síntese de Fischer-Tropsch produzido através do processo como definido na reivindicação 12, usando uma reação de Fischer-Tropsch do hidrogênio com o monóxido de carbono.

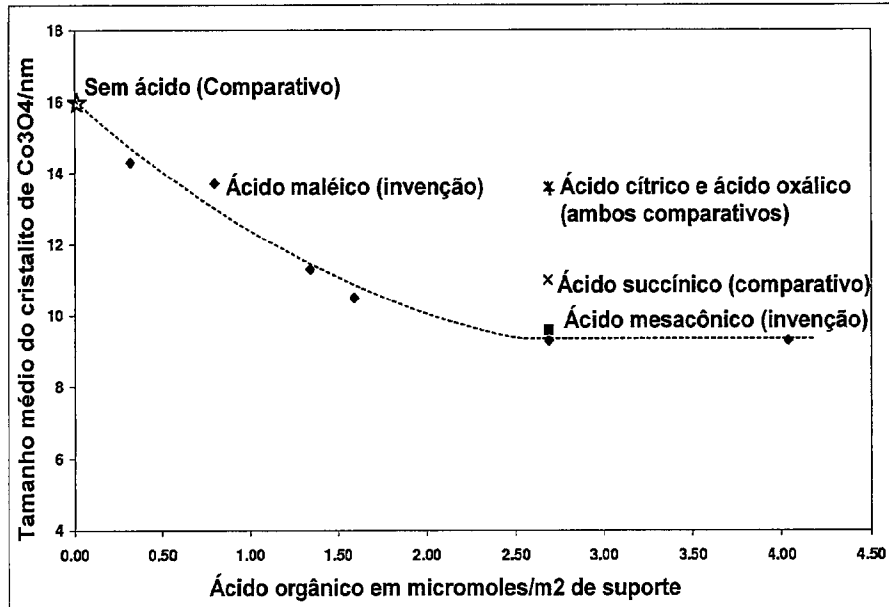


FIG 1

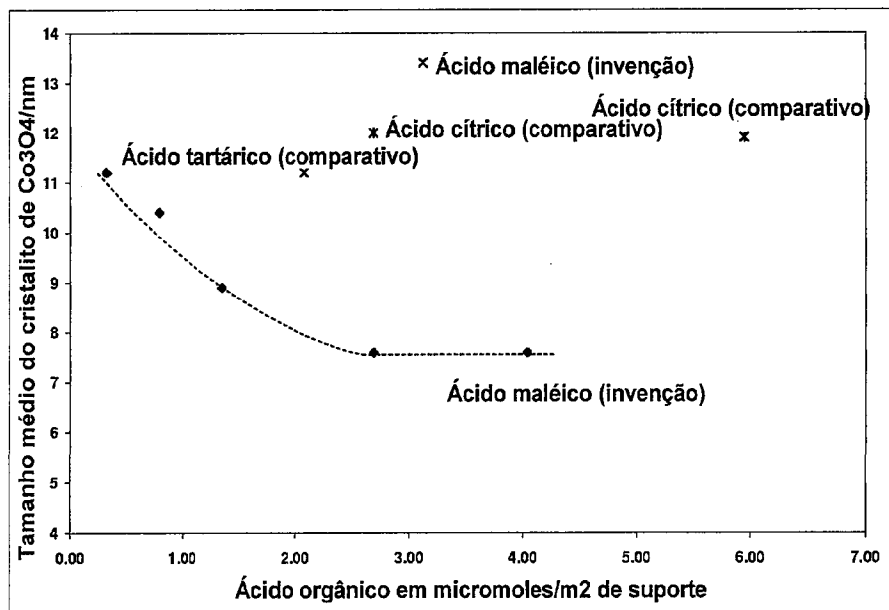


FIG 2

RESUMO

“PROCESSOS PARA PREPARAR UM PRECURSOR DO CATALISADOR DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH COM BASE EM COBALTO, PARA PREPARAR UM CATALISADOR DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH, E PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS”

Um processo para preparar um precursor do catalisador da síntese de Fischer-Tropsch com base em cobalto inclui introduzir um ácido carboxílico multifuncional tendo a fórmula geral (1) $\text{HOOC}-\text{C}^*\text{R}_1\text{C}^*\text{R}_2-\text{COOH}$ (1) ou um precursor deste, onde C^* em cada um dos C^*R_1 e C^*R_2 é um carbono sp^2 , e R_1 e R_2 são os mesmos ou diferentes, e são cada um selecionados do grupo que consiste de hidrogênio e um grupo orgânico, dentro e/ou sobre um suporte de catalisador particulado. A razão da quantidade de ácido carboxílico multifuncional usado com relação à área de superfície do suporte é pelo menos de $0,3 \mu\text{mol}$ de ácido carboxílico/ m^2 de área de superfície do suporte. Simultaneamente com a introdução do ácido carboxílico dentro e/ou sobre o suporte do catalisador, ou subsequente a esta, um composto de cobalto é introduzido dentro e/ou sobre o suporte do catalisador. O suporte impregnado é calcinado para obter o precursor do catalisador da síntese de Fischer-Tropsch com base em cobalto.