



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

**(11) BR 112013030533-9 B1**

**(22) Data do Depósito: 28/04/2011**

**(45) Data de Concessão: 03/07/2018**



---

**(54) Título: CATALISADORES**

**(51) Int.Cl.:** B01J 23/72; B01J 23/75; B01J 23/755; B01J 23/89; B01J 37/02; B01J 37/06; B01J 37/08; B01J 37/18; C10G 2/00; B01J 35/00

**(73) Titular(es): SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED. BASF NEDERLAND B.V.**

**(72) Inventor(es): ALBERTUS JACOBUS SANDEE; ROBERT JOHAN ANDREAS MARIA TERORDE**

## “CATALISADORES”

Esta invenção refere-se a catalisadores. Em particular, se refere a um processo para a preparação de um precursor de catalisador, e a um processo para a preparação de um catalisador, tal catalisador pode ser usado, por exemplo, em reações de hidrogenação, que incluem síntese de hidrocarboneto (por exemplo, síntese de Fischer-Tropsch (FT)) e que incluem outras reações de hidrogenação, tais como a hidrogenação de compostos orgânicos.

### Descrição do Estado da Técnica

A preparação de precursores de catalisador por meio de impregnação de metal sobre suportes de catalisador com o uso de várias técnicas de impregnação é bem conhecida pelos elementos versados na técnica. Os suportes impregnados assim obtidos são, então, usualmente submetidos à secagem e calcinação para fornecer precursores de catalisador, e os precursores são, então, submetidos à redução para produzir, finalmente, um catalisador.

O documento sob o nº. EP-A-0 736 326 descreve catalisadores de síntese de Fischer-Tropsch à base de alumina impregnada com cobalto sintetizados por meio de impregnação de fase de pasta fluida aquosa de um sal de cobalto, por exemplo, hexahidrato de nitrato de cobalto, sobre um suporte de alumina, acoplado com a secagem do suporte impregnado, seguida pela calcinação de leito fluidificado direto do suporte impregnado resultante, para se obter um precursor de catalisador e, então, reduzindo o precursor para se obter os catalisadores de síntese de Fischer-Tropsch. Estes catalisadores contêm cobalto dispersado sobre o suporte. As cargas de cobalto maiores, as quais resultam em atividades de catalisador maiores, podem ser alcançadas por meio da repetição da etapa de impregnação de sal de cobalto. No entanto, isto tem um impacto negativo sobre os custos totais do processo de fabricação de catalisador e o tempo exigido para preparar o catalisador. Além disso, a quantidade máxima de metal que pode ser depositada por etapa de

impregnação é limitada pelo volume de poro do suporte.

Alternativamente, os catalisadores de Fischer-Tropsch adequados com altas cargas de cobalto podem ser preparados por meio de trituração ou amassamento de alumina (EP-A-0 455 307), sílica (EP-A-0 510 771) ou zircônia (EP-A-0 510 772) com uma fonte de cobalto solúvel ou insolúvel. Desta forma, pode ser obtida uma pasta que é extrudada, seca e calcinada a fim de se obter um catalisador ou precursor de catalisador. Especialmente no caso de uma fonte de cobalto insolúvel, tal como  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , uma alta carga de cobalto pode ser obtida desta forma. Nesta abordagem, o formato final do suporte é determinado durante o processo de preparação de catalisador. Como consequência disso, a resistência mecânica e formato físico do suporte não podem ser predefinidos. Além disso, a fim de se obter catalisadores mecanicamente fortes de acordo com estes métodos conhecidos, os extrudatos têm que ser calcinados em temperaturas relativamente altas. A desvantagens de tais altas temperaturas de calcinação consiste no fato de que o desempenho de catalisador é afetado de maneira adversa. Uma desvantagem adicional de trituração ou amassamento consiste no fato de que agentes de delaminação são muitas vezes necessários. Tais compostos dão origem a uma combustão exotérmica com uma exaustão de compostos orgânicos voláteis poluentes.

Mais um método alternativo adicional de se obter cargas de alto teor de cobalto consiste na precipitação de um composto de cobalto insolúvel com o uso de um agente de precipitação de alcalino em excesso, subsequentemente depositado em um suporte por meio da adição de um composto de alumínio solúvel, tal como aluminato de sódio (WO-A-2006/021754). A precipitação de um composto de cobalto em um pH de  $>8$  em um suporte sólido, tal como Kieselguhr (WO-A-01/28962) por meio de adição de uma base, também tem sido relatada. Em tais casos,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  é muitas vezes usado como um composto de partida o qual se sugere que tenha precipitado no suporte como uma espécie de hidróxido de cobalto (Appl. Catal. A: Gen. 311 (2006), 146). A desvantagem de processos de precipitação que



exigem o tratamento químico, tal como a adição de uma base, consiste na produção de resíduos, tais como sais. Isto necessita de etapas de lavagem ou filtração excessivas no processo de preparação. Além disso, tais processos não asseguram a resistência mecânica do catalisador suficiente para evitar problemas à jusante em relação a questões de atrito.

Deste modo, há uma necessidade por catalisadores de hidrogenação, que incluem catalisadores de Fischer-Tropsch, com latas cargas de componente de catalisador ativo, tal como cobalto, obtidos por um simples processo de preparação que permite que suportes pré-conformados mecanicamente fortes sejam usados e que evita ou ao menos reduz o uso de tratamentos químicos, tais como adição de uma base, ou outras desvantagens conforme descrito acima.

#### **Objetivos e breve descrição da invenção**

Deste modo, de acordo com um primeiro aspecto da invenção, é fornecido um processo para a preparação de um precursor de catalisador, tal processo inclui

formar uma pasta fluida de partículas de um composto de metal insolúvel, onde o metal do composto de metal insolúvel consiste em um componente de catalisador ativo, com partículas e/ou um ou mais corpos de um suporte de catalisador pré-conformado em um líquido carreador, com as partículas do composto de metal insolúvel sendo colocadas, deste modo, em contato com as partículas e/ou o um ou mais corpos do suporte de catalisador pré-conformado, para produzir, assim, um suporte de catalisador tratado; e

remover o líquido carreador da pasta fluida para se obter um suporte de catalisador tratado seco, o qual constitui diretamente o precursor de catalisador ou é opcionalmente calcinado para se obter o precursor de catalisador.

Deste modo, será observado que, em algumas modalidades da invenção, o suporte de catalisador tratado não precisará ser calcinado e, deste modo, forma ou constitui o precursor de catalisador diretamente. No entanto,



em outras modalidades da invenção, será necessário primeiramente calcinar o suporte de catalisador tratado a fim de se obter o precursor de catalisador.

Por "componente de catalisador ativo" entende-se que o metal do composto de metal insolúvel é de tal modo que catalisa ativamente as reações químicas em que um catalisador eventual obtido a partir do precursor de catalisador é usado como um catalisador.

Neste relatório descritivo, os termos "composto de metal insolúvel" ou "sal de metal insolúvel" se referem a um composto de metal ou sal de metal, respectivamente, em relação com o fato de que não há dissolução ou somente níveis muito baixos de dissolução no líquido carreador usado. Prefere-se que sua constante de solubilidade ( $K_{sp}$  a 25°C) no líquido carreador seja abaixo de  $1,10^{-8}$ , de preferência, abaixo de  $1,10^{-12}$ . Por exemplo, a  $K_{sp}$  a 25°C de hidróxido de cobalto em água é de  $1,09 \cdot 10^{-15}$ , de hidróxido de níquel em água é de  $5,47 \cdot 10^{-16}$ , de hidróxido de manganês é de  $2,06 \cdot 10^{-13}$  e de hidróxido de cobre em água é de  $2,2 \cdot 10^{-20}$ .

O composto de metal insolúvel consiste, de preferência, em um sal de metal insolúvel, com mais preferência, um sal de metal inorgânico insolúvel.

Neste relatório descritivo, o termo "sal de metal inorgânico" se refere a um sal em que ao menos um átomo de metal é somente associado com um ou mais grupos orgânicos, tal associação é por meio de uma ligação, por exemplo, por meio de uma ligação covalente, uma coordenação de metal para ligante ou uma interação iônica.

Neste relatório descritivo, entende-se o termo "pasta fluida" em termos de seu significado geral como sendo um sistema multifásico de partículas sólidas suspensas em um líquido carreador. A proporção de massa de líquido carreador para massa seca de sólidos, isto é, partículas de composto de metal insolúvel mais partículas/corpos de suporte de catalisador, pode ser de ao menos 1:1, tipicamente cerca de 2:1.

O contato das partículas do composto de metal insolúvel com as

partículas e/ou o um ou mais corpos do suporte de catalisador pré-conformado pode ser realizado por um período de tempo, de preferência, por ao menos 1 minuto, com mais preferência, por ao menos 10 minutos e com até mais preferência, por ao menos 15 minutos, e com a máxima preferência, por ao menos 20 minutos, mas, de preferência, por não mais do que 48 horas, com mais preferência, por não mais do que 36 horas, com até mais preferência, por não mais do que 20 horas, e com a máxima preferência, por não mais do que 2 horas, antes da remoção do líquido carreador ser começada.

O processo pode incluir efetuar o contato das partículas do composto de metal insolúvel com as partículas e/ou o um ou mais corpos do suporte de catalisador pré-conformado em uma temperatura elevada acima de 25°C, de preferência, acima de 50°C; de preferência, no entanto, a temperatura elevada é abaixo de 100°C.

O processo pode incluir colocar o suporte de catalisador pré-conformado e/ou o suporte de catalisador tratado e/ou o suporte de catalisador tratado seco e/ou o suporte de catalisador tratado calcinado, em contato ao menos uma vez com um composto de metal solúvel. O metal do composto de metal solúvel também pode consistir em um componente de catalisador ativo. O composto de metal solúvel pode consistir, em particular, em um sal de metal solúvel.

Um “composto de metal solúvel” ou “sal de metal solúvel” consiste em um composto ou sal de metal, respectivamente, que não consiste em um sal ou composto de metal insolúvel. Prefere-se que o composto/sal de metal solúvel tenha uma solubilidade, no líquido que está em uso para ser dissolvido, acima de 25g/100 ml de líquido, de preferência, acima de 100g/100 ml de líquido, a 25°C. Por exemplo, a solubilidade de nitrato de cobalto em água é de 133,8g/100 ml, de nitrato de níquel em água é de 238,5g/100 ml, de nitrato de cobre em água é de 243,7g/100 ml e de nitrato de manganês é de 426,4g/100 ml, todos a 25°C.

O sal de metal solúvel, quando usado, pode ser, deste modo,



colocado em contato ao menos uma vez com as partículas do sal de metal inorgânico insolúvel e/ou com as partículas de suporte de catalisador pré-conformado. Deste modo, o mesmo pode formar parte da pasta fluida, isto é, pode ser dissolvido no líquido carreador. Ao contrário, no entanto, o suporte de catalisador tratado pode ser colocado em contato ao menos uma vez com o sal de metal solúvel, por exemplo, com uma solução separada do sal de metal solúvel. Nos casos onde o suporte de catalisador tratado é calcinado para formar o precursor de catalisador, o suporte de catalisador tratado calcinado, isto é, o precursor de catalisador, pode ser até colocado em contato ao menos uma vez com a solução de sal de metal solúvel.

A formação da pasta fluida pode incluir adicionar as partículas de sal de metal insolúvel e/ou as partículas de suporte de catalisador pré-conformado, ao líquido carreador para formar uma mistura que é misturada a fim de suspender das partículas no líquido carreador. Esta mistura pode consistir em mistura de baixo cisalhamento. Deve ser observado que a consistência da pasta fluida é (sua viscosidade é suficientemente baixa) de tal modo que nem trituração ou amassamento nem extrusão da mesma possa ser efetuada. Além disso, a mistura, especialmente, mistura de baixo cisalhamento, não constitui trituração ou amassamento.

O processo pode incluir, então, como uma etapa de pré-tratamento, colocar as partículas de sal de metal insolúvel e/ou as partículas de suporte de catalisador em contato com o sal de metal solúvel, por exemplo, com uma solução do sal de metal solúvel.

Mais particularmente, a pasta fluida pode ser formada primeiramente por meio da formação de uma suspensão das partículas de sal de metal inorgânico insolúvel no líquido carreador e, então, adicionando as partículas e/ou corpos de suporte de catalisador pré-conformado à suspensão, para formar a pasta fluida.

Prefere-se que as partículas do sal de metal inorgânico insolúvel sejam adicionadas ao líquido carreador para formar uma suspensão. O suporte

de catalisador pré-conformado pode ser adicionado ao líquido carreador antes e/ou durante e/ou subsequente à formação da suspensão, para formar a pasta fluida. Será observado, deste modo, que as partículas de sal de metal inorgânico insolúvel não se formam in situ; a suspensão é formada por meio da  
5 mistura de partículas de sal de metal inorgânico insolúvel pré-existentes com o líquido carreador.

Os metais dos sais de metal, isto é, o sal de metal inorgânico insolúvel e o sal de metal solúvel, podem ser independentemente selecionados, e podem ser metais iguais ou diferentes. Prefere-se, no entanto, que consistam  
10 no mesmo metal. Os metais adequados para o propósito da presente invenção pode ser selecionados a partir do grupo que consiste em Grupos Ib, IIb, Vb, VIb, VIIb e VIII da tabela periódica de elementos. Com mais preferência, são selecionados a partir de cobalto, níquel, rutênio, manganês, ferro, cobre, zinco, molibdênio, um metal precioso, e combinações de dois ou mais dos mesmos. O  
15 cobalto, níquel e cobre são particularmente adequados para a preparação de um precursor de catalisador de hidrogenação de acordo com o processo da presente invenção. Para precursores de catalisador à base de cobalto, o cobalto é usado, de preferência, em combinação com o mesmo.

O sal de metal inorgânico insolúvel pode, ao menos em princípio,  
20 consistir em qualquer sal de metal inorgânico insolúvel; no entanto, os sais de carbonato de metal e, em particular, sais de hidróxido de metal, são preferidos. O metal do sal de metal inorgânico insolúvel é, de preferência, selecionado a partir do grupo que consiste em cobalto, cobre, níquel, manganês, ou combinações de dois ou mais dos mesmos. Quando o metal no sal de metal  
25 inorgânico insolúvel consiste em cobalto, hidróxido de cobalto, carbonato de cobalto e, em particular,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , são preferidos.

O sal de metal solúvel é, deste modo, de preferência, de tal modo que seu metal também seja um componente de catalisador ativo. O sal de metal solúvel pode ser um sal de metal inorgânico e/ou um sal de metal  
30 orgânico. As combinações de diferentes sais de metal solúvel, por exemplo,



sais de diferentes metais ou sais com diferentes ânions orgânicos ou inorgânicos podem ser usadas.

Neste relatório descritivo, o termo "sal de metal orgânico" se refere a um composto em que ao menos um átomo de metal está associado com ao menos um grupo orgânico por meio de uma ligação, por exemplo, por meio de uma ligação covalente, uma coordenação de metal para ligante ou uma interação iônica. Prefere-se que o átomo de metal seja associado com ao menos um átomo diferente de carbono do ao menos um grupo orgânico, em particular, com um átomo de oxigênio do grupo orgânico. O composto de metal orgânico também pode incluir um ou mais grupos orgânicos ligados ao metal. Prefere-se que o um ou mais grupos orgânicos sejam grupos catiônicos.

Quando um sal de metal inorgânico solúvel é usado, pode consistir, ao menos em princípio, em qualquer sal de metal inorgânico solúvel.

Os sais de metal solúvel adequados incluem nitratos, sulfatos, cloretos e citratos de amônio, de preferência, nitratos, acetatos e citratos de amônio. O metal do sal de metal solúvel é, de preferência, selecionado a partir de um grupo que consiste em cobalto, cobre, níquel, manganês, ou combinações de dois ou mais dos mesmos. Quando um sal de metal inorgânico solúvel é usado, e seu metal é cobalto,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , é preferido.

Quando um sal de cobalto orgânico solúvel é usado, pode consistir naquele obtido por meio da reação de um composto de cobalto, tal como hidróxido de cobalto ou nitrato de cobalto, com um ácido orgânico, opcionalmente, na presença de ao menos uma fonte de contraíon. O composto de cobalto consiste, então, de preferência, em um composto de cobalto básico. A fonte de contraíon, quando presente, consiste, de preferência, em uma fonte inorgânica, e de preferência, é uma fonte de um ou mais cátions. Em uma modalidade da invenção, a fonte de contraíon pode ser amônia.

O sal de cobalto orgânico pode ser formado *in situ*. Deste modo, o composto de cobalto, por exemplo, hidróxido de cobalto, pode ser dissolvido em uma solução do ácido orgânico em água.

O ácido orgânico pode consistir em um ácido carboxílico, tal como um ácido acético, ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), ácido succínico ( $C_4H_6O_4$ ), ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), ácido acético ( $C_2H_4O_2$ ), ácido glucônico ( $C_6H_{12}O_7$ ) ou EDTA, isto é, ácido etilenodiaminatetraacético. Prefere-se que o ácido orgânico  
5 consiste em ácido cítrico.

Na solução de sal de cobalto orgânico, a razão molar de cobalto para ácido orgânico pode variar amplamente, por exemplo, a partir de 0,1:1 a 10:1. No entanto, espera-se que a razão molar de cobalto para ácido orgânico seja normalmente na faixa de 0,5:1 a 2:1, tipicamente, cerca de 1:1.

10 Nas modalidades preferidas da invenção, o sal de cobalto orgânico pode ser citrato de cobalto amônio ou EDTA cobalto amônio.

Ao contrário, o sal de cobalto orgânico pode consistir naquele obtido por meio da reação de um composto de cobalto com acetilacetona ( $C_5H_8O_2$ ).

15 Em uma modalidade preferida, o sal de metal inorgânico insolúvel suficiente e, opcionalmente, sal de metal solúvel pode ser usado de modo que a quantidade resultante de componente de metal ativo em proporção ao suporte no precursor de catalisador seja entre 5 e 90 % em massa, de preferência, entre 10 e 70 % em massa, com a máxima preferência, entre 10 e  
20 50 % em massa, com base na massa total de precursor.

O processo pode incluir submeter o precursor de catalisador, isto é, o suporte de catalisador tratado, ao tratamento adicional por meio da formação de uma pasta fluida de partículas do suporte de catalisador tratado, partículas de um sal de metal insolúvel e um líquido carreador, removendo o  
25 líquido carreador a partir da pasta fluida e, opcionalmente, calcinando as partículas tratadas adicionais assim obtidas, para se obter o precursor de catalisador.

Em modalidades específicas da invenção conforme descrito de acordo com este documento, as partículas do suporte de catalisador pré-  
30 conformado são usadas. No entanto, deve ser observado que, em outras



modalidades da invenção, os mesmos princípios podem ser aplicados aos corpos do suporte de catalisador pré-conformado.

Em uma primeira modalidade da invenção, a formação da pasta fluida pode compreender suspender as partículas de composto de metal insolúvel no líquido carreador para formar uma suspensão, e adicionar as partículas do suporte de catalisador pré-conformado ao líquido carreador antes e/ou durante e/ou subsequente à formação da suspensão, para formar a pasta fluida, com o componente de catalisador ativo, isto é, o metal do composto de metal insolúvel, sendo depositado sobre as partículas de suporte. Prefere-se que nenhum composto de metal solúvel seja incluído na pasta fluida. Prefere-se que a deposição possa ser por meio de quimissorção, de preferência, em um valor de pH neutro ou ligeiramente ácido, tipicamente na faixa de 8 a 2. O efeito de quimissorção neste processo é expresso por uma mudança em valor de pH. Esta modalidade é, assim, caracterizada de modo que somente a quimissorção seja efetuada.

Sem se ater à teoria, acredita-se que, durante a quimissorção, a deposição de uma molécula do componente de catalisador ativo sobre o suporte é alcançada pela formação de uma ligação química entre o suporte e a molécula. Também sem se ater à teoria, acredita-se que esta ligação química é mais provavelmente o resultado de uma reação de condensação.

Em uma segunda modalidade da invenção, a formação da pasta fluida pode compreender suspender as partículas de composto de metal insolúvel no líquido carreador para formar uma suspensão, e adicionar as partículas do suporte de catalisador pré-conformado ao líquido carreador antes e/ou durante e/ou subsequente à formação da suspensão, para formar a pasta fluida, com o metal do composto de metal insolúvel sendo depositado sobre as partículas de suporte, de preferência, por meio de quimissorção; e a segunda modalidade da invenção que inclui, adicionalmente, após a remoção de líquido carreador a partir da pasta fluida, colocar o suporte de catalisador tratado seco em contato com o composto de metal solúvel por meio do tratamento do

suporte de catalisador tratado seco ao menos uma vez com uma solução do composto de metal solúvel em um líquido carreador, com o metal do composto de metal solúvel sendo depositado dentro e/ou sobre as partículas de suporte, de preferência, por meio de impregnação. Prefere-se que nenhum composto de metal solúvel seja incluído na pasta fluida. Existe, durante a formação da pasta fluida e que, deste modo, constitui uma primeira etapa do processo, a deposição de uma primeira parte de um componente de catalisador ativo sobre as partículas de suporte. Esta deposição pode ser por meio de quimissorção, conforme descrito no presente documento em relação à primeira modalidade da invenção. No entanto, nesta modalidade da invenção, as partículas de suporte de catalisador tratado assim obtidas são, então, e com ou sem a calcinação das mesmas, submetidas ao tratamento adicional colocando-se as mesmas ao menos uma vez, em uma etapa adicional do processo, em contato com uma solução do sal de metal solúvel em um líquido carreador com o metal do sal de metal solúvel que consiste também, deste modo, em um componente de catalisador ativo e em que o metal do sal de metal solúvel impregna as partículas de suporte tratadas, formando, assim, uma segunda parte do componente de metal ativo. O suporte impregnado e quimissorvido é, então, calcinado e o precursor de catalisador assim obtido.

Esta segunda modalidade da invenção é, deste modo, caracterizada pelo fato de que a quimissorção e impregnação é estritamente realizada com o uso da sequência de quimissorção de metal primeiramente com o sal de metal insolúvel e, posteriormente, a impregnação com o sal de metal solúvel.

Em uma terceira modalidade da invenção, a formação da pasta fluida pode compreender formar uma solução do composto de metal solúvel no líquido carreador, suspender as partículas de composto de metal inorgânico insolúvel no líquido carreador para formar uma suspensão, e adicionar as partículas do suporte de catalisador pré-conformado ao líquido carreador antes e/ou durante e/ou subsequente à formação da suspensão, para formar uma



pasta fluida, com o metal do composto de metal insolúvel sendo depositado sobre as partículas de suporte, de preferência, por meio de quimissorção, enquanto que o metal do composto de metal solúvel é depositado dentro e/ou sobre as partículas de suporte, de preferência, por meio de impregnação. O metal do sal de metal solúvel, então, consiste também em um componente de catalisador ativo. O componente de metal ativo é, deste modo, na mesma etapa do processo, depositado por meio de quimissorção e também é impregnado sobre e no suporte para formar o suporte de catalisador tratado, o qual é, então, calcinado para se obter o precursor de catalisador.

Esta terceira modalidade da invenção é, deste modo, caracterizada pelo fato de que a quimissorção e impregnação são realizadas simultaneamente, isto é, na mesma etapa do processo.

Prefere-se que o suporte impregnado seja submetido à remoção de líquido carreador ao menos parcial antes da calcinação do mesmo.

Deste modo, a maneira preferida de depositar o metal do sal de metal insolúvel sobre o suporte de catalisador pré-conformado é por meio de quimissorção; a maneira preferida de depositar o metal do composto de metal solúvel sobre o suporte de catalisador pré-conformado é por meio de impregnação.

Surpreendentemente, descobriu-se que com um processo de acordo com a invenção e que, de preferência, inclui ao menos uma etapa de quimissorção e uma etapa de impregnação, uma alta dispersão de metal, por exemplo, cobalto, é usualmente obtida e ao mesmo tempo, uma alta carga de metal, por exemplo, cobalto, pode ser alcançada, usualmente com uma atividade de catalisador aumentada em comparação com a maneira padrão de preparar tais catalisadores depositando somente sais de metal inorgânico, por exemplo, sais de cobalto inorgânico por meio de impregnação. Além disso, o processo da invenção fornece materiais catalíticos em baixas temperaturas de calcinação, excluindo exotérmicas.

Um promotor também pode ser introduzido sobre e/ou nas

partículas de suporte de catalisador por meio do pré-tratamento das partículas de suporte de catalisador antes da pasta fluida ser formada ou, de preferência, por meio da adição do promotor, ou um precursor do mesmo, à pasta fluida. Quando presente, o promotor consiste, de preferência, naquele que é capaz de

5 otimizar a redutibilidade do componente de catalisador ativo. O promotor pode ser introduzido como um composto ou precursor de promotor que é um composto de um metal selecionado a partir do grupo que consiste em paládio (Pd), platina (Pt), rutênio (Ru), rênio (Re), Ródio (Rh) e uma mistura de um ou mais dos mesmos. Prefere-se que o composto de promotor consista em um sal

10 inorgânico ou orgânico e, de preferência, é solúvel em água. Prefere-se que o promotor consista em um acetato, acetonato de acetila, nitrato ou nitrosilnitrato. A proporção de massa do metal do promotor para massa de metal de componente ativo pode ser na razão de 1:5 a 1:10000. A proporção de massa do metal do promotor (especialmente, paládio ou platina) para a massa de

15 metal do componente ativo (especialmente, cobalto) pode ser na razão de 1:300 a 1:3000. A proporção de massa do metal do promotor (rênio) para a massa de metal do componente ativo (especialmente, cobalto) pode ser na razão de 1:5 a 1:300.

O líquido carreador pode consistir, deste modo, em qualquer

20 solvente líquido adequado para o sal de metal solúvel, desde que, certamente, o sal de metal inorgânico insolúvel seja insolúvel no mesmo. No entanto, consiste, de preferência, em água.

Neste relatório descritivo, o termo "suporte de catalisador pré-conformado" se refere ao fato de que o formato do suporte de catalisador é

25 determinado pelo suporte de catalisador usado e permanece essencialmente igual durante o processo de preparação de precursor de catalisador, isto é, não é transformado ou alterado durante o processo de preparação de precursor de catalisador. Em particular, não há, deste modo, conformação do suporte de catalisador depois que o mesmo tem sido colocado em contato com o sal de

30 metal insolúvel.



O suporte de catalisador pré-conformado pode ser poroso. Pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em um monólito, enchimentos estruturados, tabletes, artefatos conformados, extrudatos, esferas, ou combinações de dois ou mais dos mesmos. Em outras palavras, quando o

5 suporte de catalisador pré-conformado é na forma de um ou mais corpos, os corpos podem ser monólitos; no entanto, quando o suporte de catalisador pré-conformado é na forma de partículas, as partículas podem consistir em enchimentos estruturados, tabletes, artefatos conformados, extrudatos, esferas, ou combinações de dois ou mais dos mesmos. No entanto, as partículas

10 esféricas de suporte de catalisador pré-conformado são preferidas; podem ter um tamanho de partícula médio de 50 a 150 micrometros.

Opcionalmente, o suporte usado na pasta fluida pode ter se submetido, como um pré-tratamento, a uma modificação química. Por tal modificação química entende-se que o suporte poderia ser pré-tratado (i) sendo

15 revestido com outro material inorgânico químico, tal como, sem ser limitado, revestimento de sílica, alumina, zeolítico ou zircônia, ou (ii) sendo impregnado com um material orgânico, o qual facilita a dispersão de metal, ou (iii) ser impregnado com um sal de metal. Os materiais orgânicos adequados para o uso em (ii) são amplamente conhecidos no campo e incluem os materiais tais

20 como ácidos orgânicos, açúcares ou alcoóis de açúcar, polióis ou detergentes, de preferência, os detergentes são não iônicos. Os sais de metal adequados para o uso em (iii) incluem alguns metais alcalinos, alcalinos terrosos, metal terroso raro ou metais de transição, e podem ser impregnados para alterar especificamente as propriedades de ácido-basicidade do suporte e do

25 catalisador final. Adicionalmente, as impregnações com molibdatos ou tungstatos, especialmente o suo de para-molibdato de amônio, também podem ser realizadas. Opcionalmente, tais impregnações adicionais com sais de metal podem, ao contrário, ocorrer nas partículas de suporte de catalisador tratado, antes ou depois da calcinação das mesmas.

30 As partículas de suporte de catalisador pré-conformadas ou pré-

formadas podem ter, de preferência, um diâmetro de poro médio entre 8 e 50 nanômetros, com mais preferência, entre 10 e 15 nanômetros. O volume de poro de suporte pode ser entre 0,1 e 1 ml/g de suporte de catalisador, de preferência, entre 0,3 e 0,9 ml/g de suporte de catalisador. O suporte pré-conformado pode consistir em um suporte particulado, de preferência, com um tamanho de partícula médio entre 1 e 500 micrometros, de preferência, entre 10 e 250 micrometros, mais particularmente ainda, entre 45 e 200 micrometros. A conformação de um suporte pré-formado com tamanhos de partícula entre 1 e 500 micrometro pode ser feita por meio de secagem por aspersão. Após a secagem por aspersão, este suporte conformado pode ser calcinado.

O suporte de catalisador pré-conformado pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio, sílica, titânia, zircônia, magnésia, óxido de zinco, carbono ativado, peneiras moleculares, em particular, zeólitas, e misturas ou combinações dos mesmos. Prefere-se que o suporte seja selecionado a partir do grupo que consiste em alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio; titânia e sílica. Tipicamente, o suporte consiste em alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio. O um ou mais óxidos de alumínio pode ser selecionado a partir do grupo que inclui (de preferência, que consiste em) alumina gama, alumina delta, alumina teta e uma mistura de dois ou mais dos mesmos. Prefere-se que o grupo inclua ou, de preferência, consista em alumina gama, alumina delta e uma mistura de alumina gama e alumina delta. O suporte de catalisador de óxido de alumínio pode consistir naquele obtível sob a marca registrada Puralox, de preferência, Puralox SCCa disponível junto a SASOL Germany GmbH. Puralox SCCa (marca registrada) consiste em suporte de óxido de alumínio seco por aspersão que consiste em uma mistura de óxido de alumínio gama e delta ou Al 4505 disponível junto a BASF Germany GmbH. Al 4505 é obtível como pós e conformado, por exemplo, como Al4505 T1/8, como tabletes.

O óxido de alumínio consiste, de preferência, em um composto



cristalino que pode ser descrito pela fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  onde  $0 < x < 1$ . O termo óxido de alumínio exclui, deste modo,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , e  $\text{AlO}(\text{OH})$ , mas inclui compostos, tais como alumina gama, delta e teta.

5 Prefere-se que o suporte de catalisador inclui um ou mais componentes de modificação. Isto é particularmente o caso onde a base de suporte, isto é, o suporte excluindo o componente de modificação, é solúvel em uma solução aquosa neutra e/ou ácida, ou onde a base de suporte é suscetível ao ataque hidrotérmico conforme descrito abaixo.

10 O componente de modificação pode compreender um componente que resulta em um ou mais dentre os seguintes:

(i) diminui a dissolução do suporte de catalisador em um ambiente aquoso,

(ii) suprime a suscetibilidade do suporte de catalisador ao ataque hidrotérmico (especialmente durante a síntese de Fischer-Tropsch);

15 (iii) aumenta o volume de poro do suporte de catalisador;

(iv) aumenta a resistência e/ou atrito e/ou resistência à abrasão do suporte de catalisador.

Em uma modalidade preferida da invenção, o componente de modificação diminui a dissolução do suporte de catalisador em um ambiente aquoso, isto é, aumenta a inércia do suporte de catalisador em direção à dissolução em um ambiente aquoso e/ou suprime a suscetibilidade do suporte de catalisador ao ataque hidrotérmico, especialmente durante a síntese de Fischer-Tropsch. Tal ambiente aquoso pode incluir uma solução ácida aquosa e/ou uma solução neutra aquosa, especialmente tal ambiente encontrado durante uma etapa de preparação de catalisador de impregnação de fase aquosa. O ataque hidrotérmico pode causar a sinterização do suporte de catalisador (por exemplo, óxido de alumínio), dissolução de íons de Al ou decomposição das partículas de catalisador durante a síntese de hidrocarboneto, especialmente síntese de Fischer-Tropsch, devido à exposição a alta temperatura e água.

20

25

30

O componente de modificação está tipicamente presente em uma quantidade que resulta em um nível do mesmo no suporte de catalisador de ao menos 0,06 átomos por nanômetro quadrado.

5 O componente de modificação pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em Si, Zr, Co, Ti, Cu, Zn, Mn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Ti, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, W, La e misturas dos mesmos.

O componente de modificação pode ser, mais particularmente, selecionado a partir do grupo que consiste em Si; Zr; Cu; Zn; Mn; Ba; La; Ti; W; Ni e misturas dos mesmos. Prefere-se que o componente de modificação seja  
10 selecionado a partir do grupo que consiste em Si e Zr. Em uma modalidade preferida da invenção, o componente de modificação é Si.

Quando o componente de modificação é Si, o nível de silício no suporte de catalisador resultante é em uma quantidade de ao menos 0,06 átomos de Si por nanômetro quadrado do suporte de catalisador, de  
15 preferência, ao menos 0,13 átomos de Si por nanômetro quadrado do suporte de catalisador, e com mais preferência, ao menos 0,26 átomos de Si por nanômetro quadrado do suporte de catalisador.

Prefere-se que o nível superior seja de 2,8 átomos de Si/nm<sup>2</sup> do suporte de catalisador.

20 O suporte de catalisador de óxido de alumínio modificado pode consistir naquele obtível sob a marca registrada Siralox, obtível junto a Sasol Germany GmbH, contendo entre 1,4 e 2,2 % em massa de Si.

Em outra modalidade da invenção, o suporte de catalisador é na forma de um ou mais óxidos de alumínio ou um óxido de alumínio modificado  
25 com sílica e é preferido sobre suportes, tais como sílica e titânia, uma vez que se acredita que estes suportes forneçam um catalisador muito mais resistente ao atrito. O suporte de catalisador na forma de um ou mais óxidos de alumínio ou um óxido de alumínio modificado com sílica também pode incluir La. Acredita-se que La aperfeiçoa a resistência ao atrito.

30 Em uma modalidade adicional da invenção, o suporte de



catalisador é na forma de um ou mais óxidos de alumínio ou um óxido de alumínio modificado com sílica pode incluir titânio, de preferência, em uma quantidade, expresso como titânio elementar, de ao menos 500 ppm em peso, de preferência, a partir de cerca de 1000 ppm a cerca de 2000 ppm em peso.

5 Acredita-se que a adição do titânio ao suporte de catalisador aumenta a atividade de um catalisador formado, especialmente no caso de um catalisador FT de cobalto, particularmente quando nenhum promotor de metal nobre e, de preferência, nenhum promotor de Re ou Ta estão presentes no catalisador. Prefere-se que o titânio seja incluído na estrutura interna do suporte e, de preferência, nenhum titânio esteja presente como um depósito sobre o suporte.  
10 Acredita-se que a presença deste titânio no suporte também aperfeiçoa a resistência ao atrito de um catalisador que inclui tal suporte.

Em mais outra modalidade da invenção, o suporte de catalisador pode ser na forma de partículas porosas revestidas com carbono. Em uma  
15 modalidade alternativa da invenção, as partículas porosas podem, no entanto, serem livres de tal revestimento de carbono.

O suporte de catalisador pode ser modificado por meio da introdução de um precursor de componente de modificação que inclui um componente de modificação, conforme descrito anteriormente nesse  
20 documento, sobre e/ou dentro de um material de suporte de catalisador.

A remoção do líquido carreador a partir da pasta fluida pode incluir submeter a pasta fluida à secagem e/ou filtração. Quando a secagem é empregada, a secagem por tratamento de calor, isto é, em temperatura elevada, é preferida.

25 A quimissorção, conforme descrito anteriormente, é efetuada, deste modo, pela mistura de fase de pasta fluida com o uso de uma pasta fluida composta do suporte pré-conformado e do sal inorgânico insolúvel no líquido carreador. Prefere-se que a pasta fluida seja aquosa. Após a quimissorção, o líquido carreador restante pode ser removido por meio de  
30 secagem em acima de 25°C em pressão subatmosférica e/ou pode ser

removido por meio de filtração.

Quando presente, a secagem durante a impregnação, pode ser realizada sob condições nas quais o sal de metal solúvel (inorgânico ou orgânico) não irá se decompor prontamente. Prefere-se que a etapa de secagem seja realizada em acima de 25°C e, de preferência, em pressão subatmosférica. Prefere-se que a pasta fluida seja seca em uma temperatura na faixa de 40°C a 120°C, tipicamente, cerca de 100°C, com a pressão final sendo tipicamente na faixa de 50 a 120 mbar, tipicamente, cerca de 80 mbar.

Durante uma repetição potencial da etapa de quimissorção de precursor de catalisador, conforme descrito anteriormente nesse documento, o suporte de catalisador tratado calcinado pode ser submetido à quimissorção de fase de pasta fluida, com o uso de uma pasta fluida composta do suporte de catalisador tratado calcinado e um sal de metal inorgânico insolúvel (cujo metal consiste em um componente de catalisador ativo, conforme descrito anteriormente nesse documento) em um líquido carreador. Novamente, depois da quimissorção, o líquido residual pode ser removido por meio de secagem em acima de 25°C em pressão subatmosférica ou pode ser removido por meio de filtração.

Qualquer impregnação subsequente pode ser realizada sob condições nas quais o sal de metal solúvel (inorgânico ou orgânico) não irá se decompor prontamente. Prefere-se que a etapa de secagem seja realizada em acima de 25°C e, de preferência, em pressão subatmosférica.

O teor de nitrogênio no precursor de catalisador pode ser menor do que 1 % em massa, de preferência, menor do que 0,5 % em massa.

A calcinação, quando realizada, é, de preferência, realizada em uma temperatura acima de 25°C que faz com que os sais de metal depositados e impregnados se decomponham e/ou reajam com oxigênio. A calcinação é, deste modo, realizada, de preferência, sob condições de oxidação. Por exemplo, o nitrato de cobalto pode ser convertido em um composto selecionado a partir de CoO, CoO(OH), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou uma mistura de um



ou mais dos mesmos.

A calcinação é tipicamente efetuada em um leito fluidificado, ou em um forno rotativo. O ao menos suporte de catalisador tratado impregnado parcialmente seco pode ser calcinado no ar. A temperatura durante a calcinação pode ser, então, entre 100°C a 600°C, de preferência, entre 120°C e 350°C, com mais preferência, entre 150°C e 300°C, tipicamente cerca de 250°C, para se obter precursores de catalisador de óxido de cobalto. A temperatura é normalmente aumentada a partir da temperatura ambiente, tipicamente 25°C, para 200 a 350°C em uma taxa entre 0,1 e 10°C/min., de preferência, entre 0,5 e 3°C/min. A GHSV durante a calcinação, especialmente de importância em leitos fluidificados e na presença de impregnações de nitrato, será normalmente na faixa de 100 a 3000 h<sup>-1</sup>, tipicamente cerca de 2000 h<sup>-1</sup>. Mais particularmente, as condições de calcinação na segunda etapa de preparação podem ser selecionadas de tal modo que, no precursor de catalisador, substancialmente todo o metal reduzível está presente em um estado calcinado. Separada dos métodos mencionados acima, a calcinação também pode ser efetuada, por exemplo, em leitos fixos ou móveis.

A calcinação pode ser realizada com o uso de uma taxa de aquecimento e uma velocidade espacial que cumpre com os seguintes critérios:

(i) quando a taxa de aquecimento é de  $\leq 1^\circ\text{C}/\text{min.}$ , a velocidade espacial é de ao menos 0,76 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/(kg de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)/h; e

(ii) quando a taxa de aquecimento é maior do que 1°C/min., a velocidade espacial satisfaz a relação:

$$\log(\text{velocidade espacial}) \geq \log 0.76 + \frac{\log 20 - \log 0.76}{2} \log(\text{taxa de aquecimento})$$

De acordo com um segundo aspecto da invenção, é fornecido um precursor de catalisador, o qual é obtido ou é obtível pelo processo de acordo com o primeiro aspecto da invenção, e compreende metal em uma quantidade entre 5 e 90 % em massa, com base na massa total de precursor.

O precursor compreende, de preferência, entre 10 e 70 % em massa, e com mais preferência, entre 10 e 50 % em massa de metal. O precursor de catalisador é essencialmente livre de íons trocáveis.

O precursor de catalisador pode consistir em um precursor de catalisador de síntese de hidrocarboneto. Prefere-se que possa consistir, então, em um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch. Com mais preferência, pode consistir, então, em um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch de fase de pasta fluida. O metal do sal/composto de metal solúvel pode ser cobalto. Prefere-se que o metal do sal/composto de metal insolúvel também seja, então, cobalto, o qual consiste, deste modo, no componente ativo do catalisador eventual. O precursor de catalisador consiste, então, em um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch à base de cobalto.

No entanto, ao contrário, o precursor de catalisador pode ser um precursor de catalisador de hidrogenação adequado para a hidrogenação de compostos orgânicos. Mais especificamente, o precursor de catalisador pode ser, então, um precursor de catalisador de hidrogenação aromático, de composto nitro, nitrila, alcino, alceno, dieno ou aldeído, ou um precursor de catalisador de hidrodecloração. Por exemplo, o precursor de catalisador também pode consistir em um precursor de catalisador de síntese de álcool ou amônia.

Quando o precursor de catalisador de hidrotratamento é à base de cobalto, pode ser formado da mesma maneira que o precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch à base de cobalto descrito anteriormente neste documento. Tipicamente, o suporte de catalisador será impregnado com para molibdato de amônio, seco e, opcionalmente, calcinado e usado como tal na invenção. Um processo de preparação similar pode ser aplicado para preparar catalisadores de NiMo. O cobalto e/ou níquel em combinação com molibdênio são particularmente adequados para a preparação de um precursor de catalisador de hidrotratamento de acordo com a presente



invenção, especialmente, este tipo de catalisador pode ser aplicado para HDM (hidro desmetalização), HDS (hidro dessulfurização), HDN (hidro-desnitrogenação) ou para hidrogenações de gás de pirólise.

5 De acordo com um terceiro aspecto da invenção, é fornecido um processo para a preparação de um catalisador, o qual inclui preparar um precursor de catalisador com o uso do processo do primeiro aspecto da invenção, e reduzir o precursor de catalisador assim preparado, para se obter um catalisador.

10 Quando o precursor de catalisador consiste em um precursor de catalisador de hidrogenação conforme descrito anteriormente nesse documento, o catalisador será, então, naturalmente um catalisador de hidrogenação. O catalisador de hidrogenação pode ser, então, usado para a hidrogenação de aromático, composto de nitro, nitrila, alcino, alceno, dieno ou um aldeído ou síntese de álcool ou amônia ou hidrodecloração ou para HDM  
15 (hidro desmetalização), HDS (hidro dessulfurização), HDN (hidro-desnitrogenação) ou para hidrogenações de gás de pirólise.

Mais particularmente, o catalisador de hidrogenação pode ser, então, aplicado de modo muito adequado à produção dos produtos químicos finos, em que é de importância que a alta seletividade seja mantida. Os  
20 exemplos de reações que podem ser catalisadas por catalisadores à base de níquel preparados de acordo com a presente invenção consistem em hidrogenação, hidro-decloração, e similares.

Em reações de hidro-decloração, o catalisador de hidrogenação da invenção torna possível controlar a quantidade de hidrogênio e as pressões  
25 parciais de hidrogênio/HCl no sistema de modo muito cuidadoso, aperfeiçoando, assim, substancialmente a seletividade da reação.

Quando o precursor de catalisador consiste em um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch à base de cobalto conforme descrito anteriormente nesse documento, o catalisador será naturalmente um  
30 catalisador de síntese de Fischer-Tropsch.

Surpreendentemente, descobriu-se que quando um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch à base de cobalto, conforme apresentado acima, é convertido para um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch por meio de redução, o catalisador tem uma alta e estável atividade de Fischer-Tropsch. Até mais surpreendentemente, descobriu-se que por meio do uso do processo de preparação de quimissorção-impregnação, conforme definido anteriormente neste documento, não somente uma alta carga de cobalto desejada é obtida, mas também é obtido um alto grau de dispersão de cobalto (metal e/ou óxido), resultando em um catalisador com atividade de síntese de Fischer-Tropsch aperfeiçoada.

O precursor de catalisador pode ser reduzido ou ativado por meio de qualquer tipo de redução conhecida, de preferência, colocando-se o precursor de catalisador em contato com hidrogênio puro ou com uma mistura gasosa contendo hidrogênio. A mistura gasosa pode consistir em hidrogênio e um ou mais gases inertes que são inertes em relação ao catalisador ativo. Prefere-se que a concentração de hidrogênio seja na faixa de 0,1 a 100 % e a redução seja realizada em qualquer temperatura acima de 100°C.

Quando o catalisador consiste em um catalisador de Fischer-Tropsch, a mistura gasosa contém, de preferência, ao menos 90 % em volume de hidrogênio. A redução pode ser realizada em uma temperatura que se situa na faixa a partir de 250°C a 550°C, de preferência, a partir de cerca de 300°C a cerca de 425°C, por um período que se situa na faixa a partir de 0,5 h a cerca de 24 h e em uma pressão que se situa na faixa a partir de ambiente a cerca de 40 atmosfera. As condições de redução adequadas para a preparação do catalisador da presente invenção podem ser encontradas nas patentes sob os n<sup>os</sup>. WO-A-03/035257, WO-A-2008/135939, WO-A-2008/135940 e WO-A-2008/135941.

De acordo com um quarto aspecto da presente invenção, é fornecido um processo de síntese de hidrocarboneto que compreende preparar um catalisador com o uso do processo do terceiro aspecto da invenção; e



colocar o hidrogênio em contato com monóxido de carbono em uma temperatura acima de 100°C e uma pressão de ao menos 10 bar com o catalisador assim preparado, para produzir hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenatos de hidrocarbonetos.

5 A temperatura pode ser a partir de 180°C a 250°C, com mais preferência, a partir de 210°C a 240°C. A pressão pode ser, com mais preferência, a partir de 10 bar a 70 bar.

Prefere-se que o processo de síntese de hidrocarboneto consista em um processo de Fischer-Tropsch, com mais preferência, um processo de  
10 Fischer-Tropsch de três fases, ainda com mais preferência, um processo de Fischer-Tropsch de leito de pasta fluida para a produção de um produto de cera.

O processo de síntese de hidrocarboneto também pode incluir uma etapa de hidrocessamento para converter os hidrocarbonetos e,  
15 opcionalmente, oxigenatos a produtos químicos e/ou combustíveis líquidos.

A presente invenção se estende também a produtos produzidos pelo processo de síntese de hidrocarboneto do quarto aspecto da invenção.

De acordo com um quinto aspecto da presente invenção, é fornecido um processo de hidrogenação que compreende preparar um  
20 catalisador com o uso do processo do terceiro aspecto da invenção; e colocar o hidrogênio e um composto orgânico em contato com o catalisador assim preparado, para hidrogenar o composto orgânico.

A presente invenção se estende também a produtos produzidos pelo processo de hidrogenação do quinto aspecto da invenção.

#### 25 **Breve descrição dos desenhos**

A invenção será agora descrita em maiores detalhes, com referência aos seguintes exemplos não limitadores e aos desenhos em anexo.

Nos desenhos,

A Figura 1 mostra, para o exemplo 23, imagens de uma pasta  
30 fluida de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  em água contendo suporte de alumina modificado com sílica

antes e após a mistura a 80°C;

A Figura 2 mostra, para o exemplo 23, imagens de uma amostra de uma mistura contendo  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  no topo do hidróxido de cobalto de saída, sólido púrpuro escuro, sobre o suporte;

5 A Figura 3 mostra, para o exemplo 23, os dados de TPR de uma mistura física de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e alumina modificada com sílica versus  $\text{Co}(\text{OH})_2$  quimissorvido em alumina modificada com sílica; e

A Figura 4 mostra, para o exemplo 23, imagens de uma mistura de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e tabletes de alumina em água.

## 10 **Descrição detalhada da invenção**

### EXEMPLO 1 –Preparação de catalisador comparativo 1

Um catalisador de 30g de Co/0,075g de Pt/100g (1,5g de Si/100g de Puralox SCCa, vide também o documento sob o nº. WO-A-99/42214, exemplo 1) foi preparado em um suporte pré-conformado de 1,5g de Si/100g de Puralox SCCa modificado particulado com o uso de impregnação de fase de pasta fluida aquosa e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi realizada por meio de duas etapas de impregnação e calcinação, das quais ambas usaram um composto de cobalto inorgânico solúvel.

Em particular, o catalisador, o qual é adequado para o uso em uma síntese de Fischer Tropsch de fase de pasta fluida, foi preparado conforme exposto a seguir:

43,70g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvido em 40 ml água destilada e 0,024g de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  (dissolvido em 10 ml de água destilada) foi adicionado a esta solução, depois disto, 50,0g do suporte pré-conformado modificado de 1,5g de Si/100g de Puralox SCCa foi adicionado à solução. A impregnação de fase de pasta fluida aquosa e secagem à vácuo foram, então, efetuadas mediante o aumento da temperatura a partir de 60 a 95 °C, enquanto que o vácuo foi reduzido a partir de 170 a 75 mbar.



Este intermediário seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de  $1,7 \text{ dm}^3_{\text{n}}/\text{min.}$ , enquanto que se aumenta a temperatura a partir de  $25^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$  a  $1^\circ\text{C}/\text{min.}$  e mantém-se a mesma a  $250^\circ\text{C}$  por 6 h.

Na preparação para procedimentos de síntese de Fischer-Tropsch (FTS) de reator de tanque agitado contínuo ('CSTR') de fase de pasta fluida em escala de laboratório, este material calcinado foi reduzido e revestido de cera de acordo com o seguinte procedimento: 10g do catalisador foi reduzido em 1 bar em  $\text{H}_2$  puro (velocidade espacial =  $2000 \text{ ml}_n$  de  $\text{H}_2/\text{g}$  de catalisador/h), enquanto que a temperatura foi aumentada a partir de  $25^\circ\text{C}$  a  $425^\circ\text{C}$  em uma taxa de  $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ , depois disto, a temperatura foi mantida constante nesta temperatura de  $425^\circ\text{C}$  por 16 h. O catalisador reduzido foi deixado resfriar à temperatura ambiente, em tal 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 de cera foi, então, transferido para o reator de pasta fluida.

#### EXEMPLO 2 – $\text{Co}(\text{OH})_2$ somente

##### Preparação de Precursor de catalisador inventivo 2

Um precursor de catalisador de 5,0 g de  $\text{Co}/100\text{g}$  de suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso de quimissorção, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Em particular, o precursor de catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

##### Quimissorção

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 3,2g de hidróxido de cobalto particulado em 90 ml de água. A mistura resultante, a qual foi na forma de uma pasta fluida, tinha um pH de 7,5. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 18 h a  $80^\circ\text{C}$ . Durante este processo, o pH diminui lentamente para 5. A camada de água foi

decantada a partir da mistura, e após três lavagens com água, o produto de cor púrpura clara foi seco em 40 mbar e 80°C. Este intermediário ou precursor de catalisador tratado seco à vácuo foi submetido à calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

### EXEMPLO 3 – Co(OH)<sub>2</sub> e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em sucessão

#### Preparação de catalisador inventivo 3

Um catalisador de 20g de Co/0,070g de Pt/100g de suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso de preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação sequencial e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de duas etapas de preparação: A primeira etapa de preparação incluiu a quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto, enquanto que a segunda etapa de preparação incluiu impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

#### Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> resultando em uma solução contendo 140,2 g/l de Co e 0,5328g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o uso de ácido nítrico.

#### Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a 3,2g de hidróxido de cobalto particulado em 90 ml de água. A suspensão resultante teve um pH de 7,5. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 18 h a 80°C. Durante este processo, o pH diminui lentamente para 5. A camada de água foi decantada a partir da mistura, e após três lavagens com



água, o produto de cor púrpura foi seco a 40 mbar e 80°C.

O material de intermediário ou suporte de catalisador tratado a partir da quimissorção foi submetido à seguinte etapa de impregnação de cobalto/platina e calcinação:

5                   30,0g de material quimissorvido de saída e 47,7ml da solução de nitrato de cobalto foram submetidos à impregnação de fase de pasta fluida aquosa e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito  
10 fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup><sub>n</sub>/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C em 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, depois da quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por  
15 meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

#### EXEMPLO 4 – (Co(OH)<sub>2</sub> e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> simultaneamente)

##### Preparação de catalisador inventivo 4

Um catalisador de 19,2g de Co/0,070g de Pt/100g de suporte foi  
20 preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de  
25 processo ou preparação: A etapa inclui quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto. Deste modo, a quimissorção e impregnação ocorrem na mesma etapa do processo e é mencionada como quimissorção e impregnação simultânea.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a  
30 seguir:

### Solução de nitrato de cobalto

A solução de nitrato de cobalto foi preparado com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 140,2g/l de Co e 0,5328g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o uso de ácido nítrico.

### Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 3,2g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 1 h a 80°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida mudou a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou precursor de catalisador tratado seco á vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento com o uso de um fluxo de ar contínuo de  $1,6 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

### EXEMPLO 5 – $(\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ )

#### Preparação de catalisador inventivo 5

Um catalisador de 20,9g de Co/0,0795g de Pt/100g de suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso de preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.



Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa inclui quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

5 Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

#### Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 141,2g/l de Co e 0,5396g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,6 com o  
10 uso de ácido nítrico.

#### Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 4g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida  
15 aquosa foi efetuada por 30 min. em 60°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida mudou a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador  
20 tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de  $1,6 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por  
25 meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

#### EXEMPLO 6 – (carga maior em 1ª etapa de preparação)

##### Preparação de catalisador inventivo 6

30 Um catalisador 29,7g de Co/0,041g de Pt/100g de suporte foi

preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso de preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

5 Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

10 Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 154,4g/l de Co e 0,213g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 3,2 com o uso de ácido nítrico.

15 Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 10g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 48 h a 60°C. Durante este processo, o pH da  
20 pasta fluida mudou a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte químico tratado seco á vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito  
25 fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6  $\text{dm}^3/\text{min.}$ , enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por  
30 meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a



temperatura de redução final foi de 375°C.

#### EXEMPLO 7 – (em Puralox)

##### Preparação de catalisador inventivo 7

Um catalisador de 21,1g de Co/0,029g de Pt/100g de suporte  
5 (Puralox SCCa) foi preparado em um suporte de Puralox SCCa particulado  
com o uso de preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-  
impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado  
direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de  
10 preparação: A etapa incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e  
impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a  
seguir:

##### Solução de nitrato de cobalto

15 Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  
Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> resultando em uma solução contendo  
154,4g/l de Co e 0,213g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 3,2 com o  
uso de ácido nítrico.

##### Quimissorção/impregnação

20 40g de Puralox SCCa foi adicionada a uma suspensão de 4g de  
hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto  
e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por  
30 min. a 60°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida mudou a partir de  
6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução  
25 vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo  
com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo  
no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à  
vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito  
fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de  
30 ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup><sub>n</sub>/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir

de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

#### EXEMPLO 8 – Preparação de catalisador inventivo 8

Um catalisador de 14,5g de Co/0,020g de Pt/100g de suporte (Puralox SCCa modificado) foi preparado em um suporte de 1,5g de Si/100g de Puralox SCCa modificado particulado com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

#### Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 154,4g/l de Co e 0,213g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 3,2 com o uso de ácido nítrico.

#### Quimissorção/impregnação

40g de suporte pré-conformado de 1,5g de Si/100g de Puralox SCCa 2/150 modificado foi adicionado a uma suspensão de 4g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 30 min. a 60°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida mudou a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no



Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de  $1,6 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , enquanto que se aumenta a temperatura a partir de  $25^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$  a  $1^\circ\text{C}/\text{min.}$  e mantém-se a mesma a  $250^\circ\text{C}$  por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de  $375^\circ\text{C}$ .

#### EXEMPLO 9 – $(\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ em outra razão)

##### Preparação de catalisador inventivo 9

Um catalisador de 21,2g de Co/0,029g de Pt/100g de suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

##### Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 141,2g/l de Co e 0,5366g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,6 com o uso de ácido nítrico.

##### Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 10g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 26g da solução de nitrato de cobalto e 80g de água. A quimissorção de fase de pasta

fluida aquosa foi efetuada por 3,5 h a 60°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida mudou a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

EXEMPLO 10 – (Co(OH)<sub>2</sub> e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> duas impregnações consecutivas)

#### Preparação de catalisador inventivo 10

Um catalisador de 41,2g de Co/0,051g de Pt/100g de suporte (alumina modificada com sílica) foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulado com o uso de duas etapas subsequentes, cada uma que consiste em: preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de duas etapas de preparação iguais subsequentes: cada etapa incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

#### Solução de nitrato de cobalto 1

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de



$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 154,4g/l de Co e 0,213g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 3,2 com o uso de ácido nítrico.

#### Solução de nitrato de cobalto 2

5 Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 141,2g/l de Co e 0,537g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,5 com o uso de ácido nítrico.

#### Quimissorção/impregnação

10 Na etapa 1: 40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 10g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto 1 e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 1 h a 80°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida mudou a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material  
15 sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o  
20 uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

Na etapa 2: 20g do material da etapa 1 de saída foi adicionado a uma suspensão de 1,6g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 32g da  
25 solução de nitrato de cobalto 2 e 30g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 1 h a 80°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida mudou a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido preto em solução vermelha escura transparente foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no  
30 protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este

intermediário ou material tratado seco á vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>n/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

#### EXEMPLO 11 – (Co(OH)<sub>2</sub> e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

##### Preparação de catalisador inventivo 11

Um catalisador de 26,7g de Co/0,070g de Pt/100g de suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

##### Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> resultando em uma solução contendo 140,2g/l de Co e 0,5328g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o uso de ácido nítrico.

##### Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 4g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida



aquosa foi efetuada por 1 h a 80°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida mudou a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>n/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

EXEMPLO 12 – (Co(OH)<sub>2</sub> e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em duas impregnações consecutivas)

#### Preparação de catalisador inventivo 12

Um catalisador de 57,7g de Co/0,06g de Pt/100g de suporte (alumina modificada com sílica) foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso de duas etapas subsequentes, cada uma que consiste na preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de duas etapas de preparação iguais subsequentes: cada etapa incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

#### Solução de nitrato de cobalto 1

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 154,4g/l de Co e 0,213g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 3,2 com o uso de ácido nítrico.

#### Solução de nitrato de cobalto 2

5 Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 141,2g/l de Co e 0,537g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,5 com o uso de ácido nítrico.

#### Quimissorção/impregnação

10 Na etapa 1: 40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 8g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto 1 e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 1h a 80°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida mudou a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário de suporte de catalisador tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um

15

20 fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

Na etapa 2: 20g do material da etapa 1 de saída foi adicionado a uma suspensão de 4g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 32g da

25 solução de nitrato de cobalto 2 e 30g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 1 h a 80°C. Durante este processo, o pH da pasta fluida muda a partir de 6 para 3,5. A pasta fluida resultante de material sólido preto em solução vermelha escura transparente foi submetido à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no

30 protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este



intermediário ou material tratado seco á vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>n/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

#### 10 EXEMPLO 13 – (Ni(OH)<sub>2</sub> e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> simultaneamente)

##### Preparação de Precursor de catalisador inventivo 13

Um precursor de catalisador de 30,4g de Ni/100g de suporte de alumina foi preparado em um suporte de Puralox SCCa particulado com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida pela calcinação de reator de fluxo tubular direta em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa inclui quimissorção com o uso de hidróxido de níquel e impregnação com o uso de nitrato de níquel.

20 Em particular, o precursor de catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

##### Solução de nitrato de níquel

Uma solução de nitrato de níquel foi preparada com o uso de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O resultando em uma solução contendo 140g/l de Ni.

##### 25 Quimissorção/impregnação

40g de Puralox SCC a-2/150 foi adicionado a uma suspensão de 8g de hidróxido de níquel particulado sólido em 63g da solução de nitrato de níquel e 55g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 20 h a 80°C. A pasta fluida resultante de material sólido verde azulado em solução verde foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de

acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador de tratamento seco à vácuo foi diretamente submetido a uma calcinação de reator de fluxo tubular, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um  
5 fluxo de ar contínuo de  $69 \text{ dm}^3/\text{h}$ , enquanto que se aumenta a temperatura a partir de  $25^\circ\text{C}$  a  $375^\circ\text{C}$  a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . e mantém-se a mesma a  $375^\circ\text{C}$  por 6 h.

EXEMPLO 14 –  $(\text{Co}(\text{OH})_2$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  simultaneamente)

Preparação de catalisador inventivo 14

Um catalisador de 19,2g de Co/2,5g de Ni/0,070g de Pt/100g de  
10 suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de  
15 preparação: A etapa inclui quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto e nitrato de níquel.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

Solução de nitrato de cobalto

20 Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 140,2g/l de Co e 0,5328g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o uso de ácido nítrico.

Solução de nitrato de níquel

25 Uma solução de nitrato de níquel foi preparada com o uso de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  resultando em uma solução contendo 140g/l de Ni

Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma  
suspensão de 3,2g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da  
30 solução de nitrato de cobalto e 7g da solução de nitrato de níquel e 50g de



água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 18 h a 80°C. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>n/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

EXEMPLO 15 – (Co(OH)<sub>2</sub> e Ni(OH)<sub>2</sub> e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> simultaneamente)

Preparação de catalisador inventivo 15

Um catalisador de 19,2g de Co/2,5g de Ni/0,070g de Pt/100g de suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa inclui quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e hidróxido de níquel e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> resultando em uma solução contendo 140,2g/l de Co e 0,5328g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o

uso de ácido nítrico.

#### Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a um a  
suspensão de 3,2g de hidróxido de cobalto particulado sólido e 1,6g de  
5 hidróxido de níquel particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto e  
50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por  
18 h a 80°C. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução  
vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo  
com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo  
10 no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à  
vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito  
fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de  
ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>n/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir  
de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

15 O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção,  
impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por  
meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a  
temperatura de redução final foi de 375°C.

20 EXEMPLO 16 - (Co(OH)<sub>2</sub> e Mn(OH)<sub>2</sub> e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
simultaneamente)

#### Preparação de catalisador inventivo 16

Um catalisador de 19,2g de Co/4g de Mn/0,070g de Pt/100g de  
suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica  
particulada com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de  
25 quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de  
leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de  
preparação: A etapa inclui quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e  
hidróxido de níquel e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

30 Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a



seguir:

#### Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparado com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo  
5 140,2g/l de Co e 0,5328g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o uso de ácido nítrico.

#### Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 3,2g de hidróxido de cobalto particulado sólido e 2,7g de  
10 hidróxido de manganês sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 18 h a 80°C. A pasta fluida resultante de material sólido púrpuro em solução vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no  
15 Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

20 O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

#### EXEMPLO 17 – ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ em $\text{ZrO}_2$ )

##### Preparação de catalisador inventivo 17

Um catalisador de 26,6g de Co/0,070 de Pt/100g de suporte de óxido de zircônio(IV) foi preparado em um suporte de  $\text{ZrO}_2$  particulado (disponível junto a Acros Organics de qualidade p.a (98% de  $\text{ZrO}_2$ )) com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação  
30 simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

5 Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

#### Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 140,2g/l de Co e 0,5328g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o  
10 uso de ácido nítrico.

#### Quimissorção/impregnação

40g de  $\text{ZrO}_2$  foi adicionado a uma suspensão de 8g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 57g da solução de nitrato de cobalto e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 18 h a  
15 80°C. A pasta fluida resultante de material sólido rosa claro em solução vermelha foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de  
20 acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por  
25 meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

#### EXEMPLO 18 – (Cu(OH)<sub>2</sub> e Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em ZrO<sub>2</sub>)

##### Preparação de Precursor de catalisador inventivo 18

Um precursor de catalisador de 19g de Cu/100g de suporte de  
30 óxido de zircônio(IV) foi preparado em um suporte de  $\text{ZrO}_2$  particulado



(disponível junto a Acros Organics de qualidade p.a (98% de  $ZrO_2$ )) com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

5 Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa inclui quimissorção com o uso de hidróxido de cobre e impregnação com o uso de nitrato de cobre.

Em particular, o precursor de catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

#### Solução de nitrato de cobre

10 Uma solução de nitrato de cobre foi preparada com o uso de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  resultando em uma solução contendo 140g/l de Cu.

#### Quimissorção/impregnação

15 40g de  $ZrO_2$  foi adicionado a uma suspensão de 4g de hidróxido de cobre particulado sólido em 63g da solução de nitrato de cobre e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 18 h a 80°C. A pasta fluida resultante de material sólido de verde azulado claro em solução azul foi submetida à impregnação e secagem à vácuo.

EXEMPLO 19 – ( $Co(OH)_2$  e  $Co(NO_3)_2$  - catalisador de casca de ovo)

20 Preparação de Precursor de catalisador inventivo 19

Um precursor de catalisador de 7g de Co/0,030 de Pt/100g de suporte foi preparado em um suporte pré-conformado de Al 4505 T1/8 com o uso da preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação simultânea e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado  
25 direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de uma única etapa de preparação: A etapa incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto e impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

30 Em particular, o precursor de catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

### Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo 140,2g/l de Co e 0,5328g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o uso de ácido nítrico.

### Quimissorção/impregnação

40g de Al 4505 T1/8 foi adicionado a uma suspensão de 0,5g de hidróxido de cobalto particulado sólido em 25g da solução de nitrato de cobalto e 50g de água. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 18 h a 80°C. A pasta fluida resultante de tabletes de cor púrpura rosada em solução transparente vermelha escura foi submetida à impregnação e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário ou suporte de catalisador tratado seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fixo, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>n/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

EXEMPLO 20 –  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  em sucessão, conforme para o exemplo 3, mas com o uso de menos platina

### Preparação de catalisador comparativo 20

Um catalisador de fase de pasta fluida de 20g de Co/0,035g de Pt/100g de suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso de preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação sequencial e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de duas etapas de preparação: A primeira etapa de preparação incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto, enquanto que a segunda etapa de preparação incluiu impregnação com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a



seguir:

#### Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  resultando em uma solução contendo  
5 140,2g/l de Co e 0,2664g/l de Pt. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o uso de ácido nítrico.

#### Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 3,2g de hidróxido de cobalto particulado em 90ml de água. A  
10 pasta fluida resultante teve um pH de 7,5. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 18 h a 80°C. Durante este processo, o pH diminui lentamente para 5. A camada de água foi decantada a partir da mistura, e após três lavagens com água, o produto de cor púrpura foi seco a 40 mbar e 80°C.

15 O material de intermediário ou suporte de catalisador tratado resultante a partir da quimissorção foi submetido à seguinte etapa de impregnação de cobalto/platina e calcinação:

30,0g de material quimissorvido de saída e 47,7ml da solução de nitrato de cobalto foram submetidos à impregnação de fase de pasta fluida  
20 aquosa e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>/min., enquanto que se aumenta a temperatura a partir  
25 de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

30 EXEMPLO 21 –  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  em sucessão, nenhuma

platinaPreparação de catalisador comparativo 21

Um catalisador de 20g de Co/100g de suporte foi preparado em um suporte de alumina modificada com sílica particulada com o uso da  
5 preparação de fase de pasta fluida aquosa de quimissorção-impregnação sequencial e secagem, seguida por calcinação de leito fluidificado direto em ar.

Esta preparação foi feita por meio de duas etapas de preparação: A primeira etapa de preparação incluiu quimissorção com o uso de hidróxido de cobalto, enquanto que a segunda etapa de preparação incluiu impregnação  
10 com o uso de nitrato de cobalto.

Em particular, o catalisador foi preparado conforme exposto a seguir:

Solução de nitrato de cobalto

Uma solução de nitrato de cobalto foi preparada com o uso de  
15  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  resultando em uma solução contendo 140,2g/l de Co. O pH da solução foi ajustado para 2,7 com o uso de ácido nítrico.

Quimissorção/impregnação

40g de alumina modificada com sílica foi adicionada a uma suspensão de 3,2g de hidróxido de cobalto particulado em 90ml de água. A  
20 pasta fluida resultante teve um pH de 7,5. A quimissorção de fase de pasta fluida aquosa foi efetuada por 18 h a 80°C. Durante este processo, o pH diminui lentamente para 5. A camada de água foi decantada a partir da mistura, e após três lavagens com água, o produto de cor púrpura foi seco a 40 mbar e 80°C.

25 O material de intermediário ou suporte de catalisador tratado a partir da quimissorção foi submetido à seguinte etapa de impregnação de cobalto/platina e calcinação:

30 30,0g de material quimissorvido de saída e 47,7ml da solução de nitrato de cobalto foram submetidos à impregnação de fase de pasta fluida aquosa e secagem à vácuo de acordo com os detalhes fornecidos no protocolo



de impregnação e secagem à vácuo no Exemplo 1. Este intermediário seco à vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidificado, de acordo com o seguinte procedimento, com o uso de um fluxo de ar contínuo de 1,6 dm<sup>3</sup>/min., enquanto que aumenta-se a temperatura a partir de 25°C a 250°C a 1°C/min. e mantém-se a mesma a 250°C por 6 h.

O precursor de catalisador (isto é, após a quimissorção, impregnação e calcinação) foi ativado/reduzido para se obter o catalisador por meio do uso do procedimento descrito no Exemplo 1, exceto pelo fato de que a temperatura de redução final foi de 375°C.

#### 10 EXEMPLO 22 – Caracterização de precursores de catalisador versus catalisador comparativo 1

Os catalisadores 1, 4, 5, 10, 12, 14 e 15 foram testados acerca do desempenho da síntese de Fischer-Tropsch com o uso de um CSTR de fase de pasta fluida. As seguintes condições de reação de síntese de Fischer - Tropsch foram mantidas:

Temperatura do reator: 230°C

Pressão do reator: 17 bar

Inventário de catalisador: ca. 10 g

Conversão de (H<sub>2</sub> + CO): 50 a 65 %

20 Razão de entrada de H<sub>2</sub>:CO: 1,6:1

Padrão interno de argônio: 15 %, em volume

À medida que todas as condições FT eram iguais, a atividade de FT relativa foi determinada por meio do cálculo da atividade de FT de cada catalisador como mol de CO convertido/g de catalisadores e feito relativo ao catalisador comparativo 1(vide Tabela 1).

O catalisador 4, conforme preparado de acordo com a invenção com o uso de hidróxido de cobalto para a quimissorção e nitrato de cobalto para a impregnação, teve uma carga de cobalto relativamente 19 % menor e mostrou uma atividade comparável ao catalisador 1, o qual foi preparado por meio do uso de nitrato de cobalto em duas etapas de impregnação sucessivas,

sob as condições de reação, conforme descrito acima.

O catalisador 5, conforme preparado de acordo com a invenção com o uso de hidróxido de cobalto para a quimissorção e nitrato de cobalto para a impregnação, teve uma carga de cobalto relativamente 15 % maior e  
5 mostrou uma atividade de 34 % maior do que o catalisador 1, o qual foi preparado por meio do uso de nitrato de cobalto em duas etapas de impregnação sucessivas, sob as condições de reação, conforme descrito acima.

O catalisador 10, conforme preparado de acordo com a invenção  
10 com o uso de hidróxido de cobalto para a quimissorção e nitrato de cobalto para a impregnação, mas em uma razão diferente em comparação com os exemplos anteriores que compreendem uma carga de  $\text{Co(OH)}_2$  maior. Em um teor de cobalto geral de 29,2 % (m/m) (isto é, uma carga de cobalto 46% maior), este catalisador mostrou uma atividade de 52 % maior do que o  
15 catalisador comparativo 1, sob as condições de reação, conforme descrito acima.

O catalisador 12, conforme preparado de acordo com a invenção com o uso de uma sequência de duas etapas de preparação repetitivas com o uso de hidróxido de cobalto para a quimissorção e nitrato de cobalto para a  
20 impregnação resultando em uma alta carga de cobalto (36,6 % (m/m); isto é, uma carga de cobalto 83% maior) e mostrou uma atividade de 17 % maior do que o catalisador 1, o qual foi preparado por meio do uso de nitrato de cobalto em duas etapas de impregnação sucessivas, sob as condições de reação, conforme descrito acima.

Os catalisadores 2 a 11 e 13 a 16, conforme preparado de acordo  
25 com a invenção, mostraram uma dispersão maior de cristalitos de cobalto menores em comparação com o catalisador 1 impregnado somente com nitrato de cobalto preparado de modo convencional. Esta dispersão aperfeiçoada é demonstrada pelo tamanho de cristalito XRD, conforme mostrado na tabela 1.  
30 Além disso, estes catalisadores tiveram áreas de superfície de cobalto



- aperfeiçoadas conforme demonstrado mediante a comparação dos dados de capacidade de adsorção de hidrogênio (HAC) (vide também a tabela 1). Os valores de HAC são derivados a partir da quantidade de hidrogênio (em ml/g de catalisador suportado) a ser adsorvida após a redução do cobalto. O experimento é executado em três estágios: 1) redução do cobalto, 2) saturação do catalisador reduzido com hidrogênio e 3) dessorção do hidrogênio sob uma atmosfera inerte a partir de  $-75^{\circ}\text{C}$  a  $350^{\circ}\text{C}$ .

TABELA 1: Teor de cobalto/metá. Tamanho de cristalito de cobalto/óxido de metal e atividade de Fischer-Tropsch (FT) relativa para catalisadores 1 a 21

Catalisador	Teor de metal antes da redução [m%]	Tamanho de cristalito XRD de precursor de óxido antes da redução [nm]	Capacidade de adsorção de hidrogênio [ml/g]	Atividade de FT relativa
1 (comp)	20	15	3,6	100
2 (comp)	5	14,2		
3 (comp)	16,7	13,5	4,2	
4	16,2	10,6	4,1	100
5	22,9	10,9	4,8	134
6	17,4	10,6	4	
7	17,7	10,9	4,3	
8	17,5	9,0	3,7	
9	17,3	10,8	4,3	
10	29,2	14,9	6,5	152
11	21,1	11,6	5,1	
12	36,6	17,6	6,6	117
13	23,3 (Ni)	10-12	7,8	

14	16,7(+2,4 Ni)	10,7	4,5	75
15	16,7(+1,9 Ni)	10,6	4,8	61
16	16,7(+1,5Mn)	10,2	4	
17	26,6		3,3	
18	16,7 (Cu)			
19	7		1,9	
20 (comp)	16,5			
21 (comp)	16,5			

O tamanho médio de cristalito de óxido de cobalto determinado por meio de XRD, para o catalisador comparativo 1, foi de 15 nm, enquanto que o tamanho médio de cristalito de óxido de cobalto determinado para os catalisadores 4 a 9 (isto é, de acordo com a invenção) foi significativamente menor, em torno de 10 a 11 nm.

EXEMPLO 23 – Evidência de reação entre suporte e pasta fluida de  $\text{Co}(\text{OH})_2$

A reação de uma pasta fluida de hidróxido de metal com um suporte é uma característica surpreendente. Por esta razão, a invenção é fundamentada com as imagens e dados reunidos neste exemplo. Na Figura 1, podem ser observadas as imagens de uma pasta fluida de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  em água contendo suporte de alumina modificada com sílica antes (esquerda) e após a mistura a  $80^\circ\text{C}$ .

As imagens no topo representam uma mistura sem  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Foi observado que a reação entre o  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e a alumina modificada com sílica foi completa em 18 h nesta temperatura, resultando em um sólido púrpuro claro com uma camada de água transparente no topo.

As imagens no fundo representam uma mistura de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , a alumina modificada com sílica e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  solúvel. Neste caso, a reação entre



$\text{Co}(\text{OH})_2$  e o suporte é completa dentro de 4 min., resultando em um sólido púrpuro.

Uma amostra da mistura contendo o  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  no topo do sólido púrpuro escuro, hidróxido de cobalto de saída sobre o suporte, é novamente descrita na Figura 2 (imagem à esquerda). Quando esta é lavada com três partes de água, o material púrpuro escuro, hidróxido de cobalto de saída, permanece fixado ao suporte e as lavagens são transparentes e incolores (imagem à direita).

A evidência adicional é dada com base nos perfis de redução registrados com o uso da técnica de redução programada de temperatura. A Figura 3 mostra os dados de TPR de uma mistura física de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e alumina modificada com sílica (linha tracejada) versus  $\text{Co}(\text{OH})_2$  quimissorvido em alumina modificada com sílica (linha contínua). Em uma mistura física de 10% de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e 90 % de suporte de alumina, o cobalto é tipicamente reduzido a  $\text{Co}(0)$  a  $260^\circ\text{C}$  (Figura 3, linha tracejada). O produto da reação de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  a partir de uma pasta fluida com alumina está mostrando claramente um perfil de redução diferente (linha contínua). Uma protuberância ampla que se situa na faixa a partir de  $400$  a  $750^\circ\text{C}$  (linha contínua) é uma indicação que esta redução para  $\text{Co}(0)$  se origina a partir da espécie de cobalto que tem uma forte interação com o suporte de alumina.

Adicionalmente, o  $\text{Co}(\text{OH})_2$  foi quimissorvido em tabletes de alumina de acordo com a mesma técnica. Uma mistura de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e tabletes de alumina em água resultou em uma distribuição de casca de ovo do precursor de cobalto sobre os tabletes. Na Figura 4, a imagem à esquerda mostra os tabletes revestidos resultantes. A imagem do meio na Figura 4 mostra o produto resultante em água e que o cobalto permanece completamente sobre os tabletes. A imagem à direita na figura 4 mostra os estágios separados da carga de cobalto de tabletes que têm sido cortados em partes; a fileira do fundo mostra tabletes tanto após a quimissorção como após a impregnação (distribuição por todo o tablete), a fileira do meio mostra os

tabletes após a quimissorção somente (distribuição de casca de ovo) e a fileira do topo mostra os tabletes descarregados como uma referência.

5 Será observado pelos elementos versados na técnica que a invenção apresenta um método comercialmente viável que possibilita uma sequência de preparação objetiva e barata de deposição de metal em um suporte que permite uma boa dispersão em alta carga em um suporte mecanicamente robusto. Em comparação com o estado da técnica, as desvantagens podem ser evitadas, tais como os procedimentos de lavagem excessivos (nenhum sal precisa ser removido).



## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um precursor de catalisador, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

formar uma pasta fluida de partículas de um sal de metal inorgânico insolúvel, partículas e/ou um ou mais corpos de um suporte de catalisador pré-conformado em um líquido carreador, e um sal de metal solúvel dissolvido no líquido carreador, em que os metais do sal de metal inorgânico insolúvel e o sal de metal solúvel são iguais, e onde o dito metal consiste em um componente de catalisador ativo, com as partículas do sal de metal inorgânico insolúvel sendo colocadas, deste modo, em contato com as partículas e/ou o um ou mais corpos do suporte de catalisador pré-conformado e com o suporte de catalisador pré-conformado sendo, deste modo, colocado em contato ao menos uma vez com o sal de metal solúvel, para produzir, assim, um suporte de catalisador tratado; e

remover o líquido carreador a partir da pasta fluida para se obter um suporte de catalisador tratado seco, que constitui diretamente o precursor de catalisador ou é opcionalmente calcinado para se obter o precursor de catalisador.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o contato das partículas do sal de metal inorgânico insolúvel com as partículas e/ou o um ou mais corpos do suporte de catalisador pré-conformado é realizado por ao menos um minuto.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o suporte de catalisador pré-conformado é poroso e é selecionado a partir do grupo que consiste em um monólito, tabletes, artefatos conformados, extrudatos, esferas e combinações de dois ou mais dos mesmos.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o suporte de catalisador pré-conformado é selecionado a partir do grupo que consiste em óxido de alumínio, sílica, titânia, zircônia, magnésia, óxido de zinco, carbono ativado, peneiras moleculares, zeólitas e combinações de dois ou mais dos mesmos.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4 **caracterizado** pelo fato de que o metal do sal de metal inorgânico insolúvel e o sal de metal solúvel é selecionado a partir do grupo que consiste em cobalto, níquel, manganês, ferro, cobre, rutênio, molibdênio, zinco e combinações de dois ou mais dos mesmos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que o sal de metal inorgânico insolúvel é  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e/ou em que o sal de metal solúvel é  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5 **caracterizado** pelo fato de que as partículas do suporte de catalisador pré-conformado são usadas e em que a formação da pasta fluida compreende formar uma solução do sal de metal solúvel no líquido carreador, suspender as partículas de sal de metal inorgânico insolúvel no líquido carreador para formar uma suspensão e adicionar as partículas do suporte de catalisador pré-conformado ao líquido carreador antes e/ou durante e/ou subsequente à formação da suspensão, para formar a pasta fluida, com o metal do sal de metal inorgânico insolúvel sendo depositado sobre as partículas de suporte e o metal do sal de metal solúvel sendo depositado dentro e/ou sobre as partículas de suporte.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o precursor de catalisador compreende metal em uma quantidade entre 5 % em massa e 90 % em massa, com base na massa total de precursor.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o precursor de catalisador é essencialmente livre de íons trocáveis.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o precursor de catalisador consiste em um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o precursor de catalisador consiste em um precursor de catalisador de hidrogenação.



12. Processo para a preparação de um catalisador, **caracterizado** pelo fato de que inclui preparar um precursor de catalisador com o uso do processo conforme qualquer uma das reivindicações 1 a 11 inclusive, e reduzir o precursor de catalisador assim preparado, para se obter um catalisador.

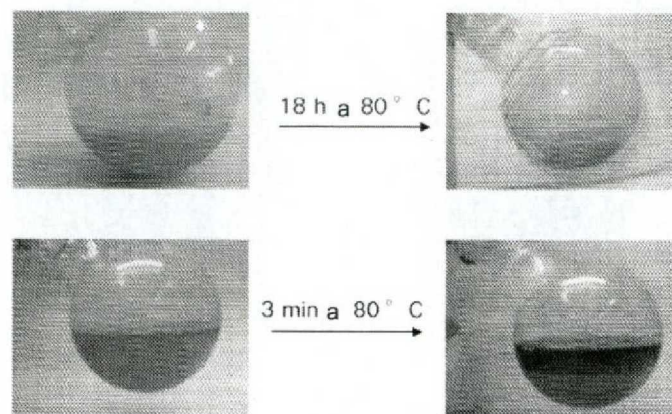
13. Processo de síntese de hidrocarboneto, **caracterizado** pelo fato de que compreende preparar um catalisador com o uso do processo conforme a reivindicação 12, e colocar o hidrogênio em contato com monóxido de carbono em uma temperatura acima de 100°C e uma pressão de ao menos 10 bar com o catalisador assim preparado, para produzir hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenatos de hidrocarbonetos.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que consiste em um processo de Fischer-Tropsch de leito de pasta fluida para a produção de um produto de cera.

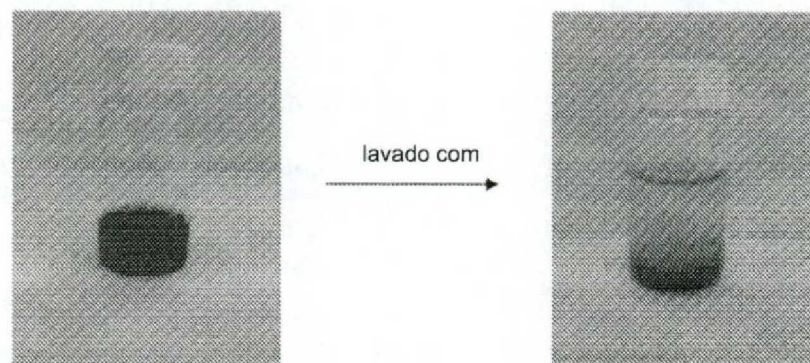
15. Processo, de acordo com a reivindicação 13 ou 14, **caracterizado** pelo fato de que inclui uma etapa de hidrocessamento para a conversão dos hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenatos a produtos químicos e/ou combustíveis líquidos.

16. Processo de hidrogenação, **caracterizado** pelo fato de que compreende preparar um catalisador com o uso do processo conforme a reivindicação 12, e colocar o hidrogênio e um composto orgânico em contato com o catalisador assim preparado, para hidrogenar o composto orgânico.

1/2



**FIG. 1**



**FIG. 2**



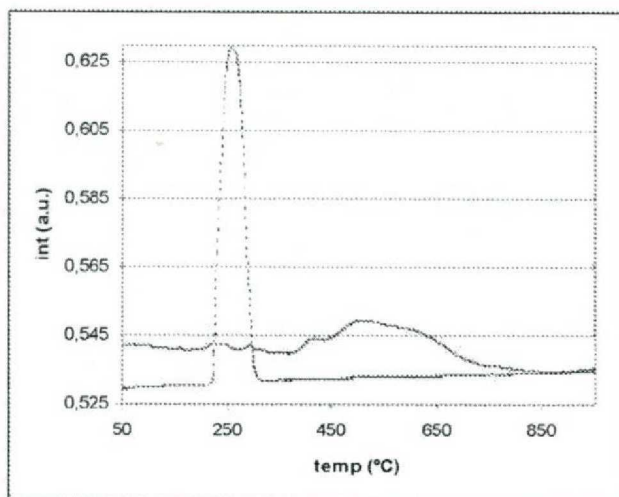


FIG. 3

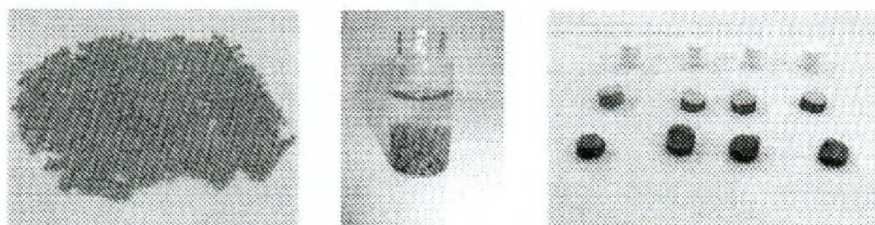


FIG. 4