



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

(11) PI 0810701-7 B1

(22) Data do Depósito: 05/05/2008

(45) Data de Concessão: 03/01/2017



(54) Título: CATALISADORES

(51) Int.Cl.: C10G 2/00; B01J 23/75; B01J 37/18

(30) Prioridade Unionista: 04/05/2007 ZA 2007/03621

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

(72) Inventor(es): JACOBUS LUCAS VISAGIE; JAN MATTHEUS BOTHA; JOHANNES GERHARDUS KOORTZEN; MICHAEL STEVEN DATT; ALTA BOHEMER; JAN VAN DE LOOSDRECHT; ABDOOL MUTHALIB SAIB

CATALISADORES

Esta invenção se refere a catalisadores, particularmente, a presente invenção se refere a um processo para ativação de um precursor de catalisador para obter um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto e um catalisador obtido a partir deste processo.

Quanto ao suporte para o catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto, é bem conhecido que os precursores de tais catalisadores são preparados usando um precursores de metal e uma partículas de suporte. A preparação do precursor de catalisador envolve uma série de diferentes etapas de preparação do catalisador. O precursor de catalisador é então, em um processo ou etapa de ativação, através da utilização de um gás de redução, tal como o hidrogênio, para obter um catalisador para síntese de Fischer-Tropsch ativo.

Nos processos de ativação conhecidos, ou seja, envolvendo a redução do precursor do catalisador em um fluxo de hidrogênio ou hidrogênio contendo fluxo de gás em temperaturas elevadas, para catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado, é de conhecimento do requerente que a redução do hidrogênio é realizada em uma temperatura na faixa de 250°C a 500°C, e de preferência em baixas pressões e altas velocidades lineares de gás para minimizar a pressão do vapor qualquer produto de água que melhora a sinterização do metal reduzido. É bem conhecido que a manipulação da redução de óxido de cobalto para cobalto metálico de maneiras diferentes influência a

atividade e seletividade resultante do catalisador de síntese de Fischer-Tropsch. Em particular, a patente US 4605679 revela que a atividade de um catalisador de cobalto pode ser aumentada pela redução do hidrogênio, em seguida, pela re-oxidação do catalisador seguida por uma nova redução no hidrogênio. Na patente US 5292705, é mostrado que a redução de hidrogênio na presença de hidrocarbonetos líquidos aumenta o desempenho inicial da síntese de Fischer-Tropsch do catalisador. A patente US 5585316 reivindica que a seletividade dos produtos Fischer-Tropsch pesados é aumentada se o primeiro catalisador é oxidado e, em seguida, reduzido com monóxido de carbono. O documento EP 1444040 revela uma etapa de redução de duas fases com hidrogênio puro com um precursor de catalisador em que todas as espécies de óxido de cobalto redutíveis combinadas podem ser descrita pela unidade de fórmula CoO_aH_b (onde: $a \geq 1,7$ e $b > 0$, resultando em um processo de redução de mais econômico sem sacrificar a atividade do catalisador de síntese de Fischer-Tropsch.

Um objetivo da presente invenção é fornecer um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto, com uma atividade mais elevada da síntese de hidrocarbonetos. Tal como o catalisador que pode ser obtido com o processo da presente invenção.

De acordo com a invenção, é fornecido um processo para produzir um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado, cujo processo inclui:

em uma primeira fase de ativação, tratar um

catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado particulado compreendendo um suporte do catalisador impregnado com cobalto e contendo óxido de cobalto, com um gás de redução contendo hidrogênio ou um gás contendo nitrogênio, a uma primeira taxa de aquecimento HR1, até o precursor alcançar uma temperatura T₁, onde $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 180^{\circ}\text{C}$, para obter um precursor de catalisador parcialmente tratado;

em uma segunda fase de ativação, tratar o precursor de catalisador parcialmente tratado com um gás de redução contendo hidrogênio, a uma segunda taxa de aquecimento HR2, onde $0 \leq \text{HR2} < \text{HR1}$, por um tempo t₁, onde t₁ é de 0,1 a 20 horas, para obter um precursor de catalisador parcialmente reduzido, e, posteriormente,

em uma terceira fase de ativação, que trata o precursor de catalisador parcialmente reduzido com um gás de redução contendo hidrogênio, a uma terceira taxa de aquecimento HR3, onde $\text{HR3} > \text{HR2}$ até o precursor de catalisador parcialmente reduzido alcançar uma temperatura T₂, e manter o precursor de catalisador parcialmente reduzido por um tempo t₂, onde t₂ é de 0 a 20 horas, para obter um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado ativado.

Surpreendente verificou-se que um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado de alta atividade intrínseca foi obtida quando o precursor de catalisador foi submetido aos procedimentos de redução ou ativação da invenção.

Os tratamentos na primeira, segunda e terceira fase de ativação, pelo menos a princípio, são efetuados por meio de qualquer configuração de contato aceitável do precursor do catalisador com o gás de redução, como um leito fluidizado de partículas do precursor de catalisador, com o gás de redução agindo como o meio de fluidização; um leito fixo das partículas do precursor de catalisador através do qual a redução das passagens de gás, ou algo semelhante. No entanto, uma configuração de leito fluidizado é preferida.

A primeira etapa de ativação inicia quando o precursor de catalisador é primeiro submetido ao tratamento com o gás de redução contendo hidrogênio ou o gás de redução contendo nitrogênio com a aplicação imediata da primeira taxa de aquecimento HR_1 . O gás na primeira fase de ativação terá uma velocidade espacial do gás SV_1 . Preferivelmente, $1 \leq SV_1 \leq 35 m^3_n/kg \text{ red. Co/h}$, mais preferivelmente, $\leq SV_1 \leq 15 m^3_n/kg \text{ red. Co/h}$. Por 'red.Co' ou 'cobaltos redutíveis' entende-se como o cobalto que pode ser reduzidos durante a redução normal, por exemplo, se o catalisador ou precursor de catalisador contém 20mass% de cobalto e 50% de cobalto pode ser reduzido, então a quantidade de cobalto redutível é de 0,1g/g do catalisador ou do precursor de catalisador. A ativação da primeira fase prossegue até o precursor atingir a temperatura T_1 .

Preferivelmente, $0,5^\circ C/min \leq HR_1 \leq 10^\circ C/min$; mais preferivelmente, $1^\circ C/min \leq HR_1 \leq 2^\circ C/min$.

Na primeira fase de ativação, T_1 pode ser $\geq 90^\circ C$. Em uma modalidade da invenção, $125^\circ C \leq T_1 \leq 150^\circ C$. Esta modalidade

tipicamente se aplicará a precursores obtidos através da formação de uma suspensão de um catalisador de partículas de suporte, um composto de cobalto como um precursor de componente ativo, e água; submetendo o suporte do catalisador a impregnação com o composto de cobalto, secando o suporte do catalisador; e fazer a calcinação do suporte impregnado, tais como os precursores B₃ a B₉, descritos a seguir no exemplo 2. Em outra modalidade da invenção, $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 110^{\circ}\text{C}$, ou ainda $90^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 110^{\circ}\text{C}$. Esta modalidade tipicamente se aplicará a precursores obtidos utilizando o procedimento acima, mas incluindo um modificador orgânico, tal como o anidrido maléico, durante a etapa de impregnação, como precursores C₂-C₅, descritos a seguir no exemplo 3.

A segunda fase de ativação, portanto, começa quando o precursor alcançar a temperatura T_1 , e dura para o tempo t_1 como acima descrito. No que diz respeito ao tempo tratamento t_1 da segunda fase de ativação, mais preferivelmente $1 \leq t_1 \leq 10$ horas, tipicamente $2 \leq t_1 \leq 6$ horas.

Em uma modalidade da invenção, na segunda fase de ativação, o precursor pode ser mantido na temperatura T_1 , por exemplo, $HR_2=0$. Assim, a temperatura T_1 , então constitui uma temperatura de conservação na qual o precursor é mantido no tempo de tratamento t_1 .

Entretanto, em outra modalidade da invenção, na segunda fase de ativação, o precursor pode ser aquecido de uma temperatura T_1 para uma temperatura T_H onde $T_H > T_1$, por exemplo $HR_2 > 0$, e $T_H < 200^{\circ}\text{C}$. O precursor pode, se necessário, ser mantido por algum tempo em uma temperatura T_1 antes de

iniciar o aquecimento deste a uma temperatura T_H .

Na segunda fase de ativação, preferivelmente $0,05^\circ\text{C}/\text{min} \leq \text{HR}_2 \leq 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$; mais preferivelmente $0,1^\circ\text{C}/\text{min} \leq \text{HR}_2 \leq 0,2^\circ\text{C}/\text{min}$.

5 A terceira fase de ativação inicia uma vez que o tempo t_1 é decorrido. Assim, o precursor no início da terceira fase de ativação ou em uma modalidade da invenção, ainda estará em uma temperatura T_1 , por exemplo, em uma temperatura entre 80°C e 180°C . Entretanto, em outra
10 modalidade da invenção, o precursor, no início da terceira fase de ativação, estará em alta temperatura T_H . O tratamento da terceira fase de ativação continua, assim, até que a temperatura na terceira fase do tratamento, por exemplo, atinja a temperatura T_2 do catalisador Fischer-Tropsch ativado. Preferivelmente, $300^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 600^\circ\text{C}$, mais preferivelmente T_2 pode estar na faixa de 300°C a 500°C , com um valor típico de T_2 estando na faixa de 300°C a 450°C . O
15 catalisador pode ser mantido em T_2 por 0 a 20 horas (Por exemplo, t_2), preferivelmente $0 < t_2 \leq 20$ horas, mais preferivelmente $1 \leq t_2 \leq 10$ horas, tipicamente $2 \leq t_2 \leq 6$ horas.
20

O gás também, na segunda fase de ativação, terá uma velocidade espacial, aqui designada como SV_2 , e também, na terceira fase de ativação, tem uma velocidade espacial, aqui designada como SV_3 .

25 Em uma modalidade da invenção, SV_1 , SV_2 e/ou SV_3 pode ser constante durante os tratamentos em suas respectivas fases de ativação. Por exemplo, a relação das velocidades de espaço nas várias fases podem ser $SV_1 = SV_2 = SV_3$. Entretanto,

em outra modalidade da invenção, SV1, SV2 e SV3 podem variar durante as respectivas fases de ativação.

Na primeira fase de ativação, um gás de redução contendo hidrogênio é preferivelmente usado, e o gás utilizado nas três fases de ativação pode ter a mesma composição. Por "redução de gás contendo hidrogênio", aqui significa uma mistura de gás contendo hidrogênio compreendendo $10\% \text{vol} < \text{H}_2 \leq 100\% \text{vol}$, mais preferivelmente $>90\% \text{vol H}_2$ e $<10\% \text{vol}$ inertes, ainda mais preferivelmente $>97\% \text{vol H}_2$ e $<3\% \text{vol}$ inertes. Os inertes podem ser qualquer combinação de Ar, He, NH_3 e H_2O , com o ponto de condensação preferencial do gás de redução contendo hidrogênio sendo $\leq 4^\circ\text{C}$, mais preferivelmente $\leq -30^\circ\text{C}$.

Na primeira fase de ativação, um gás que contém nitrogênio por outro lado pode ser usado. Por "gás contendo nitrogênio" aqui significa uma mistura de gases compreendendo $>90\% \text{vol N}_2$ e $<10\% \text{vol}$ de outros componentes, com os outros componentes sendo qualquer combinação de Ar, He, e H_2O . O ponto de condensação preferencial do nitrogênio contendo gás é $\leq 4^\circ\text{C}$, mais preferivelmente $\leq -30^\circ\text{C}$. Este nitrogênio contendo gás não contém qualquer hidrogênio (por exemplo, hidrogênio = $0\% \text{vol}$).

Os tratamentos na primeira, segunda e terceira fases de ativação podem ser feitos em pressões iguais ou diferentes, e cada um pode ser efetuado em torno da pressão atmosférica, preferivelmente entre 0,6 e 1,3 bar(s).

Os precursores de catalisadores da síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado particulado ("FTS") pode

ser qualquer precursor de catalisador aceitável exigindo a ativação ou a redução para obter um catalisador ativo Fischer-Tropsch, e podem ser obtidos durante a preparação de um catalisador fresco ou de um catalisador regenerado.

5 Assim, este pode ser obtido durante a preparação de um catalisador fresco, ou seja, obtido através da formação de uma suspensão de uma partículas de suporte do catalisador, um composto de cobalto como um precursor de componente ativo, e água; sujeitar o suporte do catalisador a
10 impregnação com o composto de cobalto; secar o suporte do catalisador impregnado; e fazer a calcinação do suporte impregnado, para obter o precursor do catalisador, que contém óxido de cobalto. O precursor do catalisador assim obtida, deve então ainda ser ativado ou reduzido antes de
15 usá-lo para catalisar uma reação de Fischer-Tropsch, e esta redução ou ativação é efetuada em conformidade com o método da presente invenção. O catalisador resultante é assim um catalisador Fischer-Tropsch fresco ativado.

Em vez disso, o precursor de catalisador fresco pode
20 ser obtido usando o procedimento acima, mas incluindo um modificador orgânico, tal como o anidrido maléico, durante a etapa de impregnação.

O precursor de catalisador regenerado pode ser obtido através da regeneração de um catalisador de cobalto Fischer-Tropsch operação, que foi utilizado em um processo de FTS,
25 por um período de tempo, por meio de qualquer processo de regeneração aceitável, que resulta em um precursor de catalisador oxidado contendo óxido de cobalto suportado.

Qualquer suporte do catalisador de óxido poroso pré-formado comercialmente disponível, como alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), dióxido de titânio (TiO_2), magnésio (MgO), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e óxido de zinco (ZnO), podem ser utilizados.

5 Preferivelmente, o suporte tem um diâmetro médio de poro entre 8 e 50 nanômetros, mais preferivelmente entre 10 e 15 nanômetros. O volume de poros do suporte poderá ser entre 0,1 e 1,5ml/g, preferivelmente entre 0,3 e 0,9 ml/g.

O suporte pode ser um suporte de catalisador
10 modificado protegido, contendo, por exemplo, silício, como componente de modificação, como descrito de modo geral no pedido de patente europeu No. 99.906.328,2 (número de publicação EP 1058580), que é, portanto, aqui incorporados como referência.

15 Mais especificamente, o suporte de catalisador modificado protegido pode ser obtido entrando em contato com um precursor de silício, por exemplo, um composto de silício orgânico, como tetrametilsilano ("TEOS") ou tetrametoxisilano ("TMOS"), com o suporte do catalisador,
20 por exemplo, por meio de impregnação, precipitação ou deposição de vapor químico, para obter um suporte de catalisador modificado contendo silício; e calcinar o suporte de catalisador modificado contendo silício, por exemplo, em um calcinador rotativo, em uma temperatura de
25 100°C a 800°C, preferivelmente de 450°C a 550°C, e por um período de 1 minuto a 12 horas, preferivelmente de 0,5 horas a 4 horas.

O carregamento de cobalto pode ser entre 5gCo/100g do

suporte e 70gCo/100g do suporte, preferivelmente entre 20gCo/100g do suporte e 55gCo/100g do suporte.

O sal de cobalto pode ser, particularmente, nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5 A impregnação do suporte de catalisador pode ser, em princípio, efetuada por qualquer método conhecido ou procedimento tal como a impregnação a seco incipiente ou impregnação por suspensão. Assim, a impregnação geralmente pode ser realizada na forma descrita nas patentes americanas
10 US6455462 ou US5733839, e que assim estão incorporadas aqui como referência.

Mais especificamente, a impregnação pode ser efetuada submetendo, a temperatura elevada, uma suspensão compreendendo as partículas que constituem o suporte do catalisador, água, e sal de cobalto para um ambiente de
15 pressão sub-atmosférica, que pode ser abaixo de 5kPa(a) preferivelmente entre a pressão atmosférica e 10kPa(a); a secagem do transportador impregnado em temperatura elevada e sob a um ambiente de pressão sub-atmosférica, que pode ser
20 como acima descrita. Ainda mais especificamente, a impregnação pode ser efetuada submetendo a suspensão, em uma fase de tratamento inicial, para o tratamento em temperatura elevada e sob um ambiente de pressão sub-atmosférica, como acima descrito, para impregnar o suporte com o sal de
25 cobalto para secar o suporte impregnado parcialmente, e a seguir, em uma fase de tratamento posterior, submetendo o suporte impregnado parcialmente seco ao tratamento de temperatura elevada em um ambiente de pressão sub-

atmosférica, como acima descrita, tal como a temperatura na fase de tratamento posterior excede na fase de tratamento inicial e/ou pressão sub-atmosférica na fase de tratamento posterior é menor do que na fase inicial do tratamento, para assim, obter uma secagem do suporte impregnado mais vigorosa na fase de tratamento posterior do que em fase de tratamento inicial, para obter um suporte impregnado seco.

A impregnação pode incluir submeter o suporte a duas ou mais etapas de impregnação, para obter um carregamento de cobalto desejado. Cada etapa de impregnação pode então incluir uma fase de tratamento inicial e posterior como acima descritas.

O processo pode então incluir, em cada uma das etapas de impregnação, controlar a velocidade de secagem da suspensão de um perfil de secagem especificado.

A impregnação do suporte pode assim envolver um processo de impregnação de suspensão de fase de duas etapas, que é dependente de uma exigência do carregamento de cobalto desejado e volume de poro do suporte de catalisador.

A impregnação e secagem do suporte podem tipicamente ser efetuadas em um secador a vácuo cônico com eixo rotativo ou em um secador cilíndrico a vácuo.

Durante as etapas de impregnação de cobalto, um sal precursor solúvel em água de platina (Pt), paládio (Pd), rutênio (Ru), rênio (Re) ou suas misturas, podem ser adicionados, como um dopante capaz de reforçar a redutibilidade dos componentes ativos.

A calcinação do material seco e impregnados pode ser

feito usando qualquer método, conhecido por aqueles versados na arte, por exemplo um leito fluidizado, ou um forno rotativo, a calcinação de 200 a 400°C. Pode, em particular, ser efetuada conforme descrita no pedido de patente internacional WO 01/39882, que é também aqui incorporado
5 como referência.

A invenção se estende também um catalisador Fischer-Tropsch ativado, quando obtido pelo processo do primeiro aspecto da invenção.

10 O catalisador Fischer-Tropsch ativado pode ser utilizado em um processo de produção de hidrocarbonetos, que inclui o contatar um gás de síntese compreendendo hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO) em temperatura elevada entre 180°C e 250°C e uma pressão elevada entre 10 e 40 bar com um
15 catalisador de Fischer-Tropsch ativado como acima descrito, usando uma reação Fischer-Tropsch do hidrogênio com o monóxido de carbono.

A invenção será agora descrita em mais detalhes com referência aos exemplos a seguir, mas sem se limitar a
20 estes:

EXEMPLO 1

Um precursor do catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado particulado, que, na ativação, produz 30g de Co/0,075Pt/1,5Si/100g Al₂O₃, o
25 catalisador de síntese de Fischer-Tropsch na fase de suspensão, de titularidade do requerente, foi investigado e está descrito em detalhes no WO 01/39882.

Um grupo representativo deste precursor de catalisador

pré-reduzido foi especificamente preparado do seguinte modo:
Puralox SCCa 2/150, volume de poros de 0,48 ml/g, da SASOL
Germany GmbH de Überseering 40, 22297 Hamburgo, Alemanha foi
modificado com silício de forma que o nível de silício final
5 foi de 2,5 Si átomos/nm² de suporte. TEOS (tetrametilsilano)
foi adicionado ao etanol, alumina (11 de etanol/kg de
alumina) foi adicionado a esta solução, e a mistura
resultante foi agitada a 60°C por 30 minutos.
Posteriormente, o solvente foi removido sob vácuo com uma
10 temperatura no equipamento secador de 95°C. O suporte
modificado seco foi então calcinado a 500°C por 2 horas.
Uma solução de 17,4 kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9,6g de
 $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, e 11 kg de água destilada foi misturada com
20,0 kg da sílica acima mencionada do suporte de alumina
15 gama modificada foi adicionada à solução. A suspensão foi
adicionada a um secador a vácuo cônico e continuamente
misturada. A temperatura da suspensão foi aumentada para
60°C, após ser aplicada uma pressão de 20kPa(a). Durante as
três primeiras horas da etapa de secagem, a temperatura foi
20 aumentada lentamente e chegou a 95°C após 3 horas. Após 3
horas a pressão foi diminuída para 3 a 15kPa(a), e a taxa de
secagem de 2,5%/h no ponto de molhamento incipiente foi
usado. A etapa de impregnação e secagem completa levou 9
25 horas, após a qual o suporte de catalisador impregnado e
seco foi imediatamente e diretamente carregado em um
calcinação de leito fluidizado. A temperatura do suporte de
catalisador seco impregnado foi de cerca de 75°C no momento
do carregamento para a calcinação. O carregamento levou

cerca de 1 a 2 minutos, e a temperatura interna do calcinador se manteve em seu ponto de ajuste de cerca de 75°C. O suporte de catalisador seco impregnado foi aquecido de 75°C a 250°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min e uma velocidade de ar de 1,0 m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/h, e mantido a 250°C por 6 horas. Para obter um catalisador com um carregamento de cobalto de 30gCo/100gAl₂O₃, uma segunda etapa de impregnação/secagem/calцинаção foi realizada. Uma solução de 9,4 kg de Co(NO₃)₂.6H₂O, 15,7g de (NH₃)₄Pt(NO₃)₂, e 15,1 kg de água destilada foi misturada com 20,0 kg de precursor de catalisador da primeira impregnação e calcinação, pela adição do precursor de catalisador na solução.

A suspensão foi adicionada a um secador a vácuo cônico e continuamente misturada. A temperatura da suspensão foi aumentada para 60°C, após a aplicação de uma pressão de 20kPa (a). Durante as três primeiras horas da etapa de secagem, a temperatura foi aumentada lentamente e chegou a 95°C após 3 horas. Após 3 horas a pressão foi diminuída para 3 a 15kPa(a), e a taxa de secagem de 2,5%/h no ponto de molhamento incipiente foi usado. A etapa de impregnação e secagem completa levou 9 horas, após a qual o suporte de catalisador impregnado e seco foi imediatamente e diretamente carregado em um calcinador de leito fluidizado. A temperatura do suporte de catalisador seco impregnado foi de cerca de 75°C no momento do carregamento para a calcinação. O carregamento levou cerca de 1 a 2 minutos, e a temperatura interna do calcinador se manteve em seu ponto de

ajuste de cerca de 75°C. O suporte de catalisador seco impregnado foi aquecido de 75°C a 250°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min e uma velocidade de ar de 1.0 m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/h, e mantido a 250°C por 6 horas. Para obter um precursor de catalisador em um suporte de alumina.

Uma amostra deste precursor, identificado como Precursor A1, foi submetida a uma etapa de redução padrão ou procedimento de ativação do seguinte modo:

Em uma unidade de redução de leito fluidizado (20mm de diâmetro interno), o precursor de catalisador A1 foi reduzido, a pressão atmosférica, utilizando um gás de redução não diluído H₂ (ou seja, 100vol% de H₂) como o gás de alimentação total em uma velocidade espacial de 13,7m³_n por kg de cobalto redutível por hora, durante a aplicação do seguinte programa de temperatura: aquecimento de 25°C a 425°C a 1°C/min, e manutenção isotérmica em 425°C por 16 horas.

O precursor A1 foi então transformado no catalisador comparativo A1.

Outra amostra do precursor, identificado como precursor de catalisador A2, foi reduzida da mesma maneira como a do precursor de catalisador A1, com a única diferença sendo na manutenção isotérmica a 425°C, que foi de 4 horas para o precursor A2.

Uma nova amostra deste precursor, identificado como precursor B1, foi submetida ao seguinte processo de redução de três fases.

(i) em uma primeira fase de ativação, a amostra foi

aquecida de 25°C a 140°C em uma primeira taxa de aquecimento de 1°C/min;

(ii) em uma segunda fase de ativação, a amostra foi realizada na mesma velocidade espacial que foi utilizada na primeira fase de ativação, e em uma temperatura de 140°C, por 3 horas;

(iii) em uma terceira fase de ativação, a amostra foi aquecida de 140°C a 425°C em uma taxa de aquecimento de 1°C/min e usando a mesma velocidade espacial, como na primeira e segunda fases de ativação; a temperatura foi mantida a 425°C por 16 horas.

Este processo de redução também foi realizado na unidade de redução do leito fluidizado acima descrita, o mesmo gás de redução não diluído H₂ (por exemplo, 100vol% de H₂) foi utilizado em todas as três fases de ativação. Durante todas as três fases foi usada uma velocidade espacial de 13,7m³/kg de cobalto redutível/hora.

Assim, o precursor B1 foi submetido ao procedimento de ativação/redução de três fases, de acordo com a invenção, para obter catalisador B1 que, assim, está de acordo com a invenção.

Durante a redução, os precursores A1, A2 e B1 foram então transformados respectivamente em catalisadores A1, A2 e B1 da síntese Fischer-Tropsch ('FTS'). Estes catalisadores foram avaliados em um reator em escala de laboratório em condições reais FTS (230°C, entre 16,2 a 16,4 bar de pressão de H₂ e CO em mistura de gases de admissão, H₂:Co a relação de entrada de 1,9:1 alcançando conversões de síntese de gás

de $60 \pm 5\%$).

Tabela 1: Resumo da operação de FTS do exemplo 1

Operação	Catalisador	CH ₄ sel. (%) [*]	RIAF (relativo ao catalisador A1)	Tempo (horas)
198£	A1 (comparativo)	6,4	1,00	15
CB036	A2 (comparativo)	-	1,04	15
406\$	B1	6.8	1,25	21

RIAF = Fator de atividade da síntese de Fischer-Tropsch intrínseca relativa

5 Da Tabela 1, é evidente que a redução de três fases, de acordo com a invenção não influencia a seletividade do catalisador para a formação do metano.

10 Da Tabela 1 (dados de RIAF) fica claro que a atividade do catalisador B reduzido em três fases (operação 406\$) é significativamente maior do que o catalisador A1 ou A2 reduzido padrão (operação realizada 198£ e CB036, respectivamente) após 1 dia em linha.

15 O fator de atividade da síntese de Fischer-Tropsch intrínseca relativa ('RIAF_x') de um catalisador suportado em fase de cobalto pastosa, de que o pré-precursor de catalisador de redução foi preparado em estrita conformidade com um procedimento prescrito de preparação do catalisador X, ou seja, o precursor de catalisador X, é definido como:

$$\text{RIAF}_x = [A_{xi}/A_x] \dots\dots\dots (1)$$

20 onde:

a) A_{xi} é o fator pré-exponencial Arrhenius do precursor de catalisador X, ativado de acordo com um processo de redução arbitrário

b) A_x é o fator pré-exponencial Arrhenius do precursor de catalisador X, estimado a partir de 15 horas no reator de tanque com agitação contínua (CSTR) no fluxo da fase de suspensão da síntese de Fischer-Tropsch realizada sob condições reais, e tendo utilizado o processo de redução padrão de uma etapa:

O leito fluidizado (20 milímetros de diâmetro interno), redução de $15 \pm 5g$ precursor de catalisador A (por exemplo, massa de catalisador de pré-redução) a pressão atmosférica utilizando um gás de redução H_2 puro (grau de pureza de 5,0) para a alimentação total em uma velocidade espacial de $13700 M\dot{n}$ por grama de cobalto redutível por hora, durante a aplicação do seguinte programa de temperatura: aquecimento de $25^\circ C$ a $425^\circ C$ a $1^\circ C/min$, e manutenção isotérmica em $425^\circ C$ por 16 horas.

c) O fator pré-exponencial A, ou seja, aplicável tanto em A_{xi} e A_x , é definido a partir da expressão empírica cinética de Fischer-Tropsch a base de cobalto geralmente aceita:

$$r_{FT} = [Ae^{(-E_a/RT)} P_{H_2} P_{CO}] / [1 + K P_{CO}]^2 \dots \dots \dots (2)$$

Logo:

$$A = [r_{FT} (1 + K P_{CO})^2] / [e^{(-E_a/RT)} P_{H_2} P_{CO}] \dots \dots \dots (3)$$

onde:

r_{FT} é expresso em termos de número de moles de CO

convertidos em produtos da síntese de Fischer-Tropsch por unidade de tempo por unidade de massa do precursor do catalisador no seu estado de pré-redução.

d) x é qualquer precursor de catalisador.

5 EXEMPLO 2

Os precursores de catalisador B_i (i= 3 a 9) são também precursores de catalisador da síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado particulado, que, na ativação, produz 30g de Co/0,075Pt/1,5Si/100g Al₂O₃, o catalisador de 0 síntese de Fischer-Tropsch na fase de suspensão de propriedade do requerente, foi completamente descrito no documento WO 01/39882. Eles foram produzidos de modo semelhante aos precursores de catalisador A1, A2 e B1 descritos no Exemplo 1.

5 As amostras deste precursor, identificado como Precursor B_i, foram submetidos ao procedimento de redução de três fases (Tabela 2):

(i) em uma primeira fase de ativação, a amostra foi aquecida de 25°C a X°C em um primeira taxa de aquecimento de 10 1°C/min e usando a mistura de gases Y;

(ii) em uma segunda fase de ativação, a amostra foi realizada na mesma velocidade espacial que foi usada na primeira fase de ativação, e na temperatura de X°C, por 3 horas utilizando a mistura de gases V;

15 (iii) em uma terceira fase de ativação, a amostra foi aquecida de X°C a 425°C a uma taxa de aquecimento de 1°C/min e usando a mesma velocidade espacial que na primeira e segunda fase de ativação, a temperatura foi mantida a 425°C

por 4 horas.

Este processo de redução também foi realizado na unidade de redução do leito fluidizado acima descrita. Durante todas as três fases, uma velocidade espacial total de $13.7\text{m}_n^3/\text{kg}$ de cobalto redutível/hora foi utilizada.

Assim, os precursores B_i foram submetidos ao procedimento de ativação/redução de três fases, de acordo com a invenção, para obter catalisadores B_i . Os precursores B3 a B9 foram submetidos ao procedimento de ativação/redução de três fases, de acordo com a invenção e, portanto, os catalisadores B3 a B9 correspondentes também estão de acordo com a invenção.

Durante a redução, os precursores B_i ($i= 3$ a 9) foram então respectivamente transformados em catalisadores B_i ($i = 3$ a 9) da síntese Fischer-Tropsch ('FTS'). Estes catalisadores foram avaliados em um reator em escala de laboratório em condições reais FTS (230°C , pressão de $17,5$ bar_g, $\text{H}_2:\text{CO}$ com relação de entrada de $1,9:1$, contendo gás de admissão 15% inerte (portanto, 85% da entrada é H_2 e CO), e na síntese da conversão de gás entre 50 e 65%).

Tabela 2: Resumo da operação de FTS de catalisadores B_i

Catalisadores	Temperatura $X^\circ\text{C}$	mistura de gás Y	mistura de gás V	Operação	RIAF após 15 horas em linha em relação à amostra A

A ₁ (comp)	-	-	-	198£	1,00
A ₂ (comparativo)	-	-	-	CB036	1,04
B ₃	125	100% H ₂	100% H ₂	CC037	1,12
B ₄	130	100% H ₂	100% H ₂	CC032	1,21
B ₅	135	100% H ₂	100% H ₂	CC033	1,27
B ₆	140	100% H ₂	100% H ₂	CC035	1,22
B ₇	145	100% H ₂	100% H ₂	CC041	1,21
B ₈	150	100% H ₂	100% H ₂	CC030	1,09
B ₉	140	N ₂	100% H ₂	CC036	1,22

Pode-se concluir da Tabela 2, que os catalisadores preparados de acordo com o procedimento de redução de três fases da invenção, utilizando as misturas de gases e temperaturas corretas, têm aumentado as atividades do catalisador.

EXEMPLO 3

30g Co/0,075g Pt/100g (1,5g Si/100g Puralox SCCa 2/150) da fase de suspensão do catalisador da síntese de Fischer-Tropsch ("SFT") foi preparado em uma partícula modificada 1,5g Si/100g Puralox SCCa 2/150 (marca) do suporte pré-moldado utilizando a fase de impregnação e secagem da suspensão aquosa, seguida de calcinação direta do leite fluidizado conforme divulgado de modo geral na patente americana US 5733839, WO 99/42214 e WO 00/20116, que são, portanto, aqui incorporados como referência. Puralox SCCa 2/150 é um suporte do catalisador de partículas de alumina gama pré-formado puro, e é preparado por calcinação de boehmita. No entanto, neste caso o suporte tem sido

modificado, durante a sua fabricação, de modo que ele contenha 1,5 g Si/100g de suporte. Para esta fabricação, o procedimento usado foi conforme descrito no WO 99/42214.

Em particular, o catalisador foi preparado como se segue:

43,70g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 40ml de água destilada, e 0,024g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (dissolvido em 10ml de água destilada) e 3,75 gramas de anidrido maléico foram adicionados a esta solução em um frasco balão de 500ml em um rotorvapor a 60°C e a pressão atmosférica, em seguida 50,0g do 1,5g Si/100g Puralox SCCa 2/150 de suporte pré-formado modificado foi adicionado à solução. A fase de impregnação da suspensão aquosa e secagem a vácuo foram efetuadas utilizando o seguinte procedimento:

Temperatura do banho de óleo ($^\circ\text{C}$)	Pressão do Rotorvapor (mbar) (a)	Tempo (minutos)
60	Atmosférica	10
60	260	30
70	260	90
85	260	60
85	50	240

Este vácuo seco intermediário foi diretamente submetido a etapa de calcinação de leito fluidizado, de acordo com o seguinte procedimento:

- fluxo contínuo de ar de $1,7 \text{ dm}^3_{\text{n}}/\text{min}$
- Programa de Temperatura:

De 25°C a 250°C a 1°C/min e mantê-lo a 250°C por 6 horas

50,0g deste material calcinado intermediário foi submetido ao seguinte segunda etapa de calcinação e impregnação cobalto/platina:

23,51g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 40ml de água destilada e 0,039g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (dissolvido em 10ml de água destilada) foi adicionado a esta solução num frasco balão de 500ml em um rotorvapor a 60°C e pressão atmosférica, e 50,0g da primeira calcinação e impregnação cobalto/platina foi adicionada. A fase de impregnação da suspensão aquosa e secagem a vácuo foram efetuadas utilizando o seguinte procedimento:

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

Este vácuo seco intermediário foi diretamente submetido à etapa de calcinação de leito fluidizado, de acordo com o seguinte procedimento:

- fluxo contínuo de ar de 1,7 $\text{dm}^3_{\text{n}}/\text{min}$
- Programa de Temperatura:

De 25°C a 250°C a 1°C/min e mantê-lo a 250°C por 6

horas

O reator de tanque com agitação contínua ('CSTR') da síntese de Fischer-Tropsch (SFT) opera na preparação para a fase de suspensão na escala de laboratório, este material calcinado foi reduzido, em conformidade com o procedimento a seguir, e da cera revestida:

As amostras deste precursor, identificado como Precursor C_i , foram submetidas ao procedimento de redução de três fases (Tabela 3)

(i) em uma primeira fase de ativação, a amostra foi aquecida de 25°C a $X^\circ\text{C}$ em um primeira taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e usando 100% de hidrogênio puro;

(ii) em uma segunda fase de ativação, a amostra foi realizada na mesma velocidade espacial que foi usada na primeira fase de ativação, e na temperatura de $X^\circ\text{C}$, por 3 horas usando 100% de hidrogênio puro;

(iii) em uma terceira fase de ativação, a amostra foi aquecida de $X^\circ\text{C}$ a 425°C a uma taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e usando a mesma velocidade espacial que na primeira e segunda fase de ativação, a temperatura foi mantida a 425°C por 10 horas.

Este processo de redução também foi realizado na unidade de redução do leito fluidizado acima descrito. Durante todas as três fases foi usada uma velocidade espacial total de $13,7\text{m}^3/\text{kg}$ do cobalto redutíveis por hora.

Assim, os precursores C_i ($i = 2$ a 5) foram submetidos ao procedimento de ativação/redução de três fases, de acordo com a invenção, para obter catalisadores C_i ($i = 2$ a 5), que

estavam, assim, de acordo com a invenção.

Durante a redução, os precursores C_i ($i= 1$ a 5) foram, assim, transformados em catalisadores C_i ($i = 1$ a 5), respectivamente da síntese Fischer-Tropsch ('FTS'). Estes catalisadores foram avaliados em um reator em escala de laboratório em condições reais FTS (230°C , pressão de $17,0$ bar_g, relação de entrada de $\text{H}_2:\text{CO}$ de $1,6:1$, entrada contendo 15% inertes (logo, 85% de entrada é H_2 e CO), e em sínteses de conversões de gás entre 50 e 65%).

Tabela 3: Resumo da operação de FTS de catalisadores C_i

Catalisadores	Temperatura $^\circ\text{C}$	Operação	RIAF _{1,6} após 15 horas em linha em relação à de C_1
C_1 (comparativo)	70	BG009	1,00
C_2	80	BG010	1,09
C_3	90	BH008	1,14
C_4	100	BG007	1,10
C_5	110	BH007	1,17

Pode-se concluir da Tabela 3 que os catalisadores contendo 30g de $\text{Co}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ e preparado usando modificadores orgânicos (isto é, anidrido maléico) e reduzidos de acordo com o processo de fase três da invenção, utilizando a temperatura correta durante a primeira fase de ativação, têm aumentado as atividades do catalisador.

EXEMPLO 4

Um precursor do catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado particulado, que, na

ativação, produz 18g de Co/0,15g Pd/1,5g Si/100g Al₂O₃, o catalisador de síntese de Fischer-Tropsch na fase de suspensão de propriedade do requerente, foi investigado e está é descrito em detalhes no WO 01/39882.

5 Um grupo representativo deste precursor de catalisador pré-reduzido foi especificamente preparado como a seguir: Puralox SCCa 2/150, volume de poros de 0,48 ml/g, da SASOL Germany GmbH de Überseering 40, 22297 Hamburgo, Alemanha foi modificado com silício de forma que o nível de silício final
10 foi de 2,5 Si átomos/nm² do suporte. TEOS (tetrametilsilano) foi adicionado ao etanol, alumina (1l de etanol/kg de alumina) foi adicionado a esta solução, e a mistura resultante foi agitada a 60°C por 30 minutos. Posteriormente, o solvente foi removido sob vácuo com uma
15 temperatura no equipamento secador de 95°C. O suporte modificado seco foi então calcinados a 500°C por 2 horas. Uma solução de 88,89g de Co(NO₃)₂.6H₂O, 2,297g de uma solução aquosa de 6,52% de (NH₃)₄Pd(NO₃)₂, e 100 ml de água destilada foi colocada em um frasco de fundo arredondado Büchi de 1000
20 ml, ligado a um evaporador Büchi e aquecido em banho de óleo a 60°C. 100,0 g da sílica acima mencionada do suporte de alumina gama modificada foi adicionada à solução. A suspensão foi continuamente misturada. Após 10 minutos 200 mbar de vácuo foi retirada do frasco. A mistura foi mantida
25 nas condições mencionadas. Após 30 minutos, a temperatura foi aumentada para 70°C. Após 90 minutos a temperatura foi aumentada para 85°C. Após 60 minutos o vácuo foi aumentado para 50 mbar. A mistura foi mantida nessas condições durante

240 minutos. A etapa de impregnação e secagem completa levou 7 horas e 10 minutos, após a qual o suporte de catalisador impregnado e seco foi imediatamente e diretamente carregado em um calcinador de leito fluidizado. O catalisador impregnado seco foi aquecido a partir da temperatura do catalisador de $\pm 50^{\circ}\text{C}$ a 290°C , utilizando uma taxa de aquecimento de $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e uma velocidade no ar de $1,0 \text{ m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{h}$, e mantida a 290°C por 6 horas. Um precursor de catalisador de cobalto suportado em um suporte de alumina foi assim obtida.

Uma amostra deste precursor, identificado como precursor D_1 , foi submetido a um procedimento de redução ou ativação padrão do seguinte modo:

Em uma unidade de redução de leito fluidizado (20mm de diâmetro interno), o precursor de catalisador D_1 foi reduzido em pressão atmosférica, utilizando um gás de redução não diluído H_2 como gás de alimentação total de espaço a uma velocidade de $22,8 \text{ m}^3/\text{kg}$ de cobalto redutível por hora, durante a aplicação do seguinte programa de temperatura: aquecimento de 25°C a 425°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e manutenção isotérmica em 425°C por 4 horas. O precursor D_1 foi assim transformado no catalisador D_1 comparativo.

As amostras deste precursor, identificado como Precursor D_i ($i= 2$ a 4) foram submetidas ao seguinte procedimento de redução seqüencial (Tabela 4)

(i) em uma primeira fase de ativação, a amostra foi aquecida de 25°C a $X^{\circ}\text{C}$ em uma primeira taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e usando 100% de hidrogênio puro;

(ii) em uma segunda fase de ativação, a amostra foi realizada na mesma velocidade espacial que foi utilizada na primeira fase de ativação, e na temperatura de $X^{\circ}\text{C}$, por 3 horas usando 100% de hidrogênio puro;

5 (iii) em uma terceira fase de ativação, a amostra foi aquecida de $X^{\circ}\text{C}$ a 425°C a uma taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e usando a mesma velocidade espacial que na primeira e segunda fase de ativação, a temperatura foi mantida a 425°C por 4 horas.

10 Este processo de redução também foi realizado na unidade de redução do leito fluidizado acima descrita. Durante todas as três fases uma velocidade espacial total de $22,8 \text{ m}^3/\text{kg}$ de cobalto redutível por hora foi usado.

15 Assim, os precursores \mathbf{D}_1 ($i= 2$ a 4) foram submetidos ao procedimento de ativação/redução de três fases, de acordo com a invenção, para obter os catalisadores \mathbf{D}_1 , que, assim, estão de acordo com a invenção.

20 Durante a redução, os precursores \mathbf{D}_1 ($i= 1$ a 4) foram, assim, transformados respectivamente em catalisadores \mathbf{D}_1 ($i = 1$ a 4) de síntese de Fischer-Tropsch ('FTS'). Estes catalisadores foram avaliados em um reator em escala de laboratório em condições reais FTS (230°C , pressão de $17,0 \text{ bar}_g$, $\text{H}_2:\text{CO}$ com relação de entrada de $1,6:1$, contendo gás de admissão 15% inerte (portanto, 85% da entrada é H_2 e CO), e
25 na síntese da conversão de gás entre 50 e 65%).

Tabela 4: Resumo da operação de FTS de catalisadores

\mathbf{D}_i

Catalisadores	Temperatura	Operação	RIAF _{1.6} após 15 horas
---------------	-------------	----------	-----------------------------------

	X°C		em linha em relação à de D ₁
D ₁ (comparativo)		BI015	1,00
D ₂	110	BL017	1,08
D ₃	120	BK019	1,12
D ₄	130	BI014	1,15

Pode-se concluir da tabela 4 que os precursores de catalisadores contendo 18gCo/100gAl₂O₃ e utilizando Pd como um promotor que foi reduzido de acordo com o processo de três fases, usando a temperatura correta durante a segunda fase, resulta em catalisadores com atividades catalisadoras maiores.

EXEMPLO 5

Um precursor do catalisador E também é precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado particulado, que, na ativação, produz 30g de Co/0,15g Pd/1,5g Si/100g Al₂O₃, o catalisador de síntese de Fischer-Tropsch na fase de suspensão é de propriedade do requerente, e está completamente descrito no WO 01/39882. Este foi produzido de forma semelhante aos precursores de catalisadores A e B.

Uma amostra deste precursor, identificado como Precursor E, foi submetido ao seguinte processo de redução de três fases (Tabela 5):

(i) em uma primeira fase de ativação, a amostra foi aquecida de 25°C a 120°C em uma primeira taxa de aquecimento de 1°C/min usando hidrogênio puro;

(ii) em uma segunda fase de ativação, a amostra B foi

aquecida de 120°C a 140°C em uma segunda taxa de aquecimento de 0,11°C/min na mesma velocidade espacial que foi utilizada na primeira fase de ativação;

(iii) em uma terceira fase de ativação, a amostra foi aquecida de 140°C para 425°C em uma taxa de aquecimento de 1°C/min e usando a mesma velocidade espacial, como na primeira e segunda fases de ativação; a temperatura foi mantida a 425°C por 4 horas.

Este processo de redução também foi realizado na unidade de redução do leito fluidizado acima descrita. Durante todas as três fases foi usada uma velocidade espacial de 13,7m³/kg de cobalto redutível por hora usada.

Assim, o precursor E foi submetido ao procedimento de ativação/redução de três fases, de acordo com a invenção, para obter catalisador E que assim está de acordo com a invenção.

Durante a redução, o precursor E foi então transformado no catalisador E da síntese Fischer-Tropsch ('FTS'). Este catalisador foi avaliado em um reator em escala de laboratório em condições reais FTS (230°C, 17,5 bar_g de pressão, H₂:CO com relação de entrada de 1,9:1, contendo gás de admissão 15% inerte (portanto, 85% da entrada é H₂ e CO), e na síntese da conversão de gás entre 50 e 65%).

Tabela 5: Resumo da operação FTS dos catalisadores A e E

Catalisadores	condições fase 2	mistura de gás	Operação	RIAF após 15 horas em linha em relação à amostra A

A		100% H ₂	198f	1,00
E	Subida de 120 a 140°C com uma taxa de subida de 0,11	100% H ₂	CC042	1,20

Pode-se concluir da tabela 5 que os precursores de catalisadores que foram reduzidos de acordo com o processo de redução de três fases, usando a taxa de aquecimento lenta correta durante a fase de ativação 2, resulta em um catalisador com atividade catalítica aumentada.

EXEMPLO 6

Uma amostra do catalisador de STF de cobalto gasta contendo 30gCo/100g do suporte que foi usado durante a síntese de Fischer-Tropsch, por um período de tempo foi regenerado por meio do seguinte procedimento:

A cera revestida do catalisador gasto foi hidrogenado em hidrogênio a 350°C e após o resfriamento passivo com gelo seco (por exemplo, CO₂). A amostra de catalisador passiva foi posteriormente submetida à oxidação em uma unidade de calcinação de laboratório em leito fluidizado usando ar. Este precursor de catalisador regenerado é o precursor de catalisador F.

O precursor de catalisador F1 foi reduzido usando o seguinte procedimento comparativo de uma etapa padrão:

O precursor de catalisador oxidado foi submetido ao seguinte procedimento de redução em uma unidade de redução de laboratório em leito fluidizado: velocidade espacial do hidrogênio 1500m³/n/(g do catalisador)/hr; taxa de aquecimento de 1°C/min até uma temperatura de 425°C,

realizado a 425°C por 16 horas. Após arrefecimento à temperatura ambiente sob hidrogênio, a cera catalisadora reduzida (ativada) foi descarregada em cera, antes da reutilização.

5 O precursor do catalisador F2 foi reduzido com o procedimento de redução de três fases da invenção:

O precursor de catalisador oxidado foi posteriormente submetido ao seguinte procedimento de redução em uma unidade de redução de leito fluidizado de laboratório, com
10 velocidade espacial do hidrogênio de 1500ml_n/(g do catalisador)/hr:

(i) taxa de aquecimento de 1°C/min até uma temperatura de 90°C;

(ii) taxa de aquecimento de 0,07°C/min de 90°C a 160°C
15 e

(iii) uma taxa de aquecimento de 1°C/min de 160°C até 425°C e mantida a 425°C por 16 horas. Após arrefecimento à temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$), sob hidrogênio, a cera catalisadora reduzida (ativada) foi descarregada em cera,
20 antes da reutilização.

As amostras regeneradas utilizadas no procedimento de redução padrão (por exemplo, F1) e o procedimento de redução de três etapas (por exemplo, F2) foram testados por suas sínteses de Fischer-Tropsch realizadas em laboratório usando
25 micro reator de suspensão (ver Tabela 6).

Tabela 6: Resumo da operação de FTS de catalisadores

F_i

Catalisadores	Operação	RIAF _{1.6} após 15 horas em linha em
---------------	----------	---

		relação à de F ₁
F1 (comparativo)	480Yen	1,00
F2	490Yen	1,13

Pode-se concluir da tabela 6 que o precursor de catalisador regenerado que foi reduzido de acordo com o processo de redução de três fases da presente invenção resulta em um catalisador com atividade catalítica aumentada.

EXEMPLO 7

Uma outra amostra do catalisador de STF de cobalto gasta contendo 30gCo/100g do suporte que foi usado durante a síntese de Fischer-Tropsch, por um período de tempo foi regenerado por meio do seguinte procedimento:

A cera revestida do catalisador gasto foi hidrogenado em hidrogênio a 350°C e após o resfriamento passivo com gelo seco (por exemplo, CO₂). A amostra de catalisador passiva foi posteriormente submetida à oxidação em uma unidade de calcinação de laboratório em leito fluidizado usando ar. Este precursor de catalisador regenerado é o precursor de catalisador G.

O precursor de catalisador G1 foi reduzido usando o seguinte procedimento comparativo de uma etapa padrão:

O precursor de catalisador oxidado foi submetido ao seguinte procedimento de redução em uma unidade de redução de laboratório em leito fluidizado: velocidade espacial do hidrogênio 1500m³_n/(g do catalisador)/hr; taxa de aquecimento de 1°C/min até uma temperatura de 425°C,

realizado a 425°C por 16 horas. Após arrefecimento à temperatura ambiente sob hidrogênio, a cera catalisadora reduzida (ativada) foi descarregada em cera, antes da reutilização.

5 O precursor do catalisador G2 foi reduzido com o procedimento de redução de três fases da invenção:

O precursor de catalisador oxidado foi posteriormente submetido ao seguinte procedimento de redução em uma unidade de redução de leito fluidizado de laboratório, com
10 velocidade espacial do hidrogênio de 1500m^l_n/(g do catalisador)/hr:

(i) taxa de aquecimento de 1°C/min até uma temperatura de 130°C;

(ii) taxa de aquecimento de 3h em 130°C;

15 (iii) uma taxa de aquecimento de 1°C/min de 130°C até 425°C e mantida a 425°C por 16 horas. Após arrefecimento à temperatura ambiente (\pm 25°C), sob hidrogênio, a cera catalisadora reduzida (ativada) foi descarregada em cera, antes da reutilização.

20 As amostras regeneradas utilizadas no procedimento de redução padrão (por exemplo, G1) e o procedimento de redução de três etapas (por exemplo, G2) foram testados por suas sínteses de Fischer-Tropsch realizadas em laboratório usando micro reator de suspensão (ver Tabela 7).

25 Tabela 7: Resumo da operação de FTS de catalisadores G_i

Catalisadores	Operação	RIAF _{1.6} após 15 horas em linha em relação à de G1

G1 (comparativo)	BF039	1,00
G2	BC084	1,17

Pode-se concluir da tabela 7 que os precursores de catalisadores regenerados que foram reduzidos de acordo com o processo de redução de três fases, resultam em um catalisador com atividades catalisadoras melhores.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto, o processo sendo CARACTERIZADO pelo fato de compreender:

5 em uma primeira fase de ativação, tratar um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto suportado particulado compreendendo um suporte do catalisador impregnado com cobalto e contendo óxido de cobalto, com um gás de redução contendo hidrogênio ou um gás
10 contendo nitrogênio, a uma primeira taxa de aquecimento HR_1 , até o precursor alcançar uma temperatura T_1 , onde $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 180^{\circ}\text{C}$, para obter um precursor de catalisador parcialmente tratado;

em uma segunda fase de ativação, tratar o precursor de
15 catalisador parcialmente tratado com um gás de redução contendo hidrogênio, a uma segunda taxa de aquecimento HR_2 , onde $0 \leq HR_2 < HR_1$, por um tempo t_1 , onde t_1 é de 0,1 a 20 horas, para obter um precursor de catalisador parcialmente reduzido, e, posteriormente,

20 em uma terceira fase de ativação, que trata o precursor de catalisador parcialmente reduzido com um gás de redução contendo hidrogênio, a uma terceira taxa de aquecimento HR_3 , onde $HR_3 > HR_2$ até o precursor de catalisador parcialmente reduzido alcançar uma temperatura T_2 , onde
25 $300^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 600^{\circ}\text{C}$, e manter o precursor de catalisador parcialmente reduzido por um tempo t_2 , onde t_2 é de 0 a 20 horas, para obter um catalisador de síntese de Fischer-

Tropsch a base de cobalto suportado ativado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que na primeira fase de ativação, $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR1} \leq 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que na primeira fase de ativação, $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR1} \leq 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

10 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, CARACTERIZADO pelo fato de que na segunda fase de ativação, $1 \leq t_1 \leq 10$ horas.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, CARACTERIZADO pelo fato de que na segunda fase de ativação $2 \leq t_1 \leq 6$ horas.

15 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, CARACTERIZADO pelo fato de que na segunda fase de ativação, o precursor é mantido na temperatura T_1 .

20 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, CARACTERIZADO pelo fato de que na segunda fase de ativação, $0,05^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR2} \leq 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, CARACTERIZADO pelo fato de que na segunda fase de ativação $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR2} \leq 0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

25 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, CARACTERIZADO pelo fato de que terceira fase de ativação, $1 \leq t_2 \leq 10$ horas.

10. Processo de acordo com qualquer uma das

reivindicações de 1 a 9, CARACTERIZADO pelo fato de que a velocidade espacial do gás é constante durante o tratamento na primeira, segunda e terceira fase.

5 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, CARACTERIZADO pelo fato de que os tratamentos da primeira, segunda e terceira fase de ativação são cada um efetuado a uma pressão entre 0,6 e 1,3 bar.

10 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, CARACTERIZADO pelo fato de que um gás de redução contendo hidrogênio é utilizado na primeira fase de ativação, gás de redução contendo hidrogênio em cada uma das etapas de ativação compreendendo >90%volH₂ e <10%vol inertes

15 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, CARACTERIZADO pelo fato de que o gás contendo hidrogênio em cada uma das etapas de ativação compreende >97%vol H₂ e <3%vol inertes.

RESUMO

CATALISADORES

A presente invenção se refere a um processo para produção de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto compreendendo, em uma primeira fase de ativação, tratar um precursor de catalisador particulado com um gás de redução, a uma taxa de aquecimento, HR_1 , até o precursor alcançar uma temperatura T_1 , onde $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 180^{\circ}\text{C}$, de modo a obter um precursor parcialmente tratado. Em uma segunda fase de ativação, o processo envolve o tratamento com um precursor parcialmente tratado com um gás de redução, a uma taxa de aquecimento, HR_2 , onde $0 \leq HR_2 < HR_1$, por um tempo T_1 , onde T_1 é de 0,1 a 20 horas, para obter um precursor parcialmente tratado. Posteriormente, em uma terceira fase de ativação, o precursor parcialmente tratado é tratado com um gás de redução, a uma taxa de aquecimento, HR_3 , onde $HR_3 > HR_2$ até o precursor parcialmente reduzido atingir uma temperatura T_2 . O precursor parcialmente reduzido é mantido em T_2 por um tempo, onde T_2 é de 0 a 20 horas, para obter um catalisador ativado.