



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

(11) PI 0810702-5 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

A presente 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 precursor de metal e uma partícula 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
5 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
10 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 $b > 0$,
15 resultando em um processo de redução de mais econômico sem sacrificar a atividade do catalisador de síntese de Fischer-Tropsch.
20

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
25 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 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 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,

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 , 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.

No contexto desta invenção, taxa média de aquecimento de HR_2 é definido como a soma das taxas de aquecimento para cada etapa de incremento dividido pelo número de etapas de incrementos, onde uma etapa de incremento é definida como um

aumento da taxa de aquecimento, x é a número de etapas de incrementos, e $x > 1$.

5 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.

10 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
15 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
20 nitrogênio com a aplicação imediata da primeira taxa de aquecimento HR1. O gás na primeira fase de ativação terá uma velocidade espacial do gás SV1. Preferivelmente, $1 \leq SV1 \leq 35 \text{ m}^3/\text{n/kg red. Co/h}$, mais preferivelmente, $\leq SV1 \leq 15 \text{ m}^3/\text{n/kg red. Co/h}$. Por 'red.Co' ou 'cobaltos redutíveis'
25 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 .

5 Preferivelmente, $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR} \leq 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; mais preferivelmente, $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR} \leq 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

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

15 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.

20 Na segunda fase de ativação, pelo menos, duas rampas de aquecimento são empregadas. Assim, pelo menos, duas rampas de aquecimento em que o precursor é aquecido da temperatura T_1 para uma temperatura T_H onde $T_H > T_1$ e $T_H < 200^{\circ}\text{C}$, são empregados ao longo do tempo de tratamento t_1 .
25 desta forma, quando as duas rampas de aquecimento são empregadas, $x = 2$; quando três rampas de aquecimento são empregadas, $x = 3$, etc. As taxas de aquecimento nas rampas de aquecimento serão portanto diferentes. Por exemplo, se a

taxa de aquecimento em uma primeira rampa de aquecimento é de 1°C/min, então a taxa de aquecimento em uma segunda rampa de aquecimento pode ser 2°C/min. Ainda, o precursor pode também, se desejado, ser mantido por algum tempo na temperatura atingida no final de uma rampa de aquecimento, antes do início da próxima rampa de aquecimento.

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 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 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.

O gás também, na segunda fase de ativação, terá uma velocidade espacial, aqui designada como SV2, e também, na terceira fase de ativação, tem uma velocidade espacial, aqui designada como SV3.

Em uma modalidade da invenção, SV1, SV2 e/ou SV3 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 $SV1=SV2=SV3$. Entretanto, em outra modalidade da invenção, $SV1$, $SV2$ e $SV3$ podem variar durante as respectivas fases de ativação.

5 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
10 compreendendo $10\%vol < H_2 \leq 100\%vol$, mais preferivelmente $>90\%vol H_2$ e $<10\%vol$ inertes, ainda mais preferivelmente $>97\% vol H_2$ e $<3\% vol$ 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
15 $\leq 4^\circ C$, mais preferivelmente $\leq -30^\circ C$.

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
20 compreendendo $>90\% vol N_2$ e $<10\%vol$ 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 $\leq 4^\circ C$, mais preferivelmente $\leq -30^\circ C$. Este nitrogênio contendo gás não contém qualquer hidrogênio (por exemplo, hidrogênio = $0\%vol$).

25 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.

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 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 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 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, 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. 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 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.

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, 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 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.

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

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
10 impregnação por suspensão. Assim, a impregnação geralmente pode ser realizada na forma descrita nas patentes americanas US6455462 ou US5733839, e que assim estão incorporadas aqui como referência.

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

10 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.

15 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.

20 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.

25 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

reduzibilidade 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 como referência.

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

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 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 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 catalisador de síntese de Fischer-Tropsch na fase de suspensão de propriedade do requerente, e que é descrito em

detalhes no WO 01/39882, foi investigado.

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 foi de 2,5 Si átomos/nm² de 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 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 Co(NO₃)₂.6H₂O, 9,6g de (NH₃)₄Pt(NO₃)₂, e 11 kg de água destilada foi misturada com 20,0 kg da sílica acima mencionada do suporte de alumina 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 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 catalisador com um carregamento de cobalto de 30gCo/100gAl₂O₃, uma segunda etapa de impregnação/secagem/calcinação 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 A, foi submetida a uma etapa de redução padrão ou procedimento de ativação como a seguir:

Em uma unidade de redução de leito fluidizado (20mm de diâmetro interno), o precursor de catalisador 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 A foi então transformado em catalisadores comparativos A.

Outra amostra do precursor, identificado como precursor de catalisador B, foi submetida ao seguinte processo de redução de três fases (Tabela 1).

(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 100% puro.

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

mantida em 120°C por 3 horas e então em 130°C por também mais 3 horas, e em seguida em 140°C por ainda mais 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 4 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, usando hidrogênio 100% puro.

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

Durante a redução, os precursores A e B foram então transformados respectivamente em catalisadores A e B 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, 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 1: Resumo da operação de FTS do exemplo 1

Catalisadores	Condições da fase 2	operação	RIAF após 15 horas em linha em relação à amostra A	Catalisadores
A	-	198£	1,00	A
B	3 horas nas etapas em 120°C, 130°C e 140°C	CB034	1,10	B

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

Da Tabela 1 (dados de RIAF) fica claro que a atividade do catalisador B reduzido em três fases (operação CB034) é significativamente maior do que o catalisador A (operação 198£) após 1 dia em linha.

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:

$$RIAF_x = [A_{xi}/A_x] \dots\dots\dots (1)$$

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:

Leito fluidizado (20 milímetros de diâmetro interno), redução de 15 ± 5 g 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 13700Mln 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.

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 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
15 catalisador parcialmente tratado com um gás de redução contendo hidrogênio, a uma segunda taxa de aquecimento HR2, com X etapas de incrementos, onde x é um inteiro maior do que 1, e onde $0 \leq \text{HR2} < \text{HR1}$, 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,

em uma terceira fase de ativação, tratar 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
25 reduzido alcançar uma temperatura T2, 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, $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR1} \leq 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, CARACTERIZADO pelo fato de que na
10 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.

6. Processo de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações de 1 a 5, CARACTERIZADO pelo fato de que na segunda fase de ativação, o precursor é aquecido a partir da temperatura T_1 para uma temperatura T_H onde $T_H > T_1$ e $T_H < 200^{\circ}\text{C}$.

7. Processo de acordo com qualquer uma das
20 reivindicações de 1 a 6, CARACTERIZADO pelo fato de que na terceira fase de ativação, $300^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 600^{\circ}\text{C}$.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, CARACTERIZADO pelo fato de que na terceira fase de ativação $1 \leq t_2 \leq 10$ horas.

9. Processo de acordo com qualquer uma das
25 reivindicações de 1 a 8, CARACTERIZADO pelo fato de que a velocidade espacial do gás é constante durante o tratamento na primeira, segunda e terceira fase.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, 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(a).

5 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, CARACTERIZADO pelo fato de que um gás de redução contendo hidrogênio é usado na primeira fase de ativação, com o gás de redução contendo hidrogênio em cada um das etapas de ativação compreendendo $>90\%vol$ H_2 e $\leq 10\%vol$ inertes

10

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que o gás contendo hidrogênio em cada uma das etapas de ativação compreende $>97\%vol$ H_2 e $<3\%vol$ inertes.

15

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 , com incrementos de x , 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 reduzido. Posteriormente, em uma terceira fase de ativação, o precursor parcialmente reduzido 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.