



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

(11) BR 112012008684-7 B1

(22) Data do Depósito: 23/09/2010

(45) Data de Concessão: 17/07/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS E, OPCIONALMENTE, OXIGENADOS DE HIDROCARBONETOS E USO DE UM CATALISADOR DE SÍNTESE FISCHER-TROPSCH

(51) Int.Cl.: C07C 29/156; C10G 2/00; C07C 1/04; B01J 23/75; B01J 23/89; B01J 35/00

(30) Prioridade Unionista: 13/10/2009 ZA 2009/07133, 13/10/2009 US 61/251,064

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

(72) Inventor(es): JACOBUS LUCAS VISAGIE; HERMAN PRESTON; ABDOOL MUTHALIB SAIB

“PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS E, OPCIONALMENTE, OXIGENADOS DE HIDROCARBONETOS E USO DE UM CATALISADOR DE SÍNTESE FISCHER-TROPSCH”

[0001] Esta invenção refere-se à produção de hidrocarbonetos. Mais particularmente, refere-se a um processo para a produção de hidrocarbonetos e, opcionalmente, de oxigenados de hidrocarboneto.

[0002] A síntese de hidrocarboneto a partir de hidrogênio e monóxido de carbono na presença de um catalisador Fischer-Tropsch é comumente conhecida como síntese de Fischer-Tropsch (FTS). A FTS faz parte dos processos de Gás para Líquidos, Carvão para Líquidos, e de Biomassa para Líquidos em que o gás natural, carvão e a biomassa, respectivamente, são geralmente convertidos por meio de um processo de três etapas em hidrocarbonetos líquidos. As três etapas do processo são normalmente (i) produção de gás de síntese (ou ‘singas’) compreendendo uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono de gás natural, carvão ou biomassa, (ii) conversão do gás de síntese em um óleo bruto sintético ceroso por meio da FTS, e (iii) uma etapa de hidrocraqueamento ou hidrotratamento para converter o óleo bruto sintético ceroso em combustíveis de transporte líquidos tais como diesel, gasolina, combustível de jato, assim como nafta. Quando o objetivo do processo de FTS for produzir hidrocarbonetos de cadeia longa, o CH_4 é indesejável e a seletividade de CH_4 deve, portanto, ser tão baixa quanto possível. Além disso, a seletividade de C_5^+ deve ser tão elevada quanto possível para maximizar a produção de hidrocarboneto de cadeia longa. Normalmente, uma seletividade de CH_4 mais baixa se transforma em uma seletividade de C_5^+ mais elevada.

[0003] Quando o processo de FTS for um assim chamado processo Fischer-Tropsch de baixa temperatura, a conversão do gás de síntese em óleo bruto sintético é normalmente efetuada em uma temperatura relativamente baixa de 180 °C a 270 °C, e pode ser realizada em um reator de leito fixo ou um reator de fase de pasta fluida como um processo de três fases que compreende uma fase de sólidos (catalisador), uma fase gasosa (gás de síntese e produtos gasosos) e uma fase líquida (produtos líquidos). O catalisador Fischer-Tropsch é então normalmente um

catalisador suportado por particulado compreendendo um componente de catalisador ativo tal como Co suportado em um suporte de catalisador. O catalisador geralmente também inclui um dopante na forma de platina (Pt), paládio (Pd), rutênio (Ru) ou rênio (Re) que melhora a redução do componente de catalisador ativo durante a ativação do catalisador e assim aumenta a atividade do catalisador. A platina como um dopante está geralmente presente no catalisador em níveis de pelo menos 0,0025 g de componente de catalisador ativo Pt/g.

[0004] O gás de síntese utilizado em escala de laboratório é geralmente gás de síntese puro que está livre de contaminantes indesejados, e é este gás de síntese que é usado na maior parte do trabalho experimental para a FTS. No entanto, o gás de síntese comercialmente disponíveis muitas vezes contém alguns contaminantes indesejados tais como compostos contendo enxofre, por exemplo, mercaptanos, sulfeto de diidrogênio e COS, assim como compostos contendo nitrogênio, por exemplo, amônia (NH₃), cianeto de hidrogênio (HCN) e óxido de nitrogênio (NO). Geralmente, todos estes compostos contendo enxofre e nitrogênio possuem um impacto negativo sobre o desempenho da FTS de catalisadores de cobalto sustentados, visto que eles desativam o catalisador, o que resulta em perda da atividade do catalisador.

[0005] No que diz respeito aos contaminantes contendo nitrogênio, NH₃ e HCN necessitam de ser removidos para níveis de substancialmente nenhum NH₃ e HCN como ensinado, por exemplo, na US 7022742, ou pelo menos em níveis de NH₃ e HCN de menos do que 100 vppb (partes em volume por bilhão), de preferência menos do que 10 vppb, como ensinado, por exemplo, nas US 6284807 e US 2007/0158241. A remoção de NH₃ e HCN melhora a duração de vida dos catalisadores de cobalto sustentados, e assim reduz a parte da desativação do catalisador atribuível ao envenenamento com NH₃ e HCN. A purificação do gás de síntese antes da FTS é, no entanto, dispendiosa.

[0006] Por outro lado, o Requerente também está ciente da WO 2005/071044 que descreve um processo de FTS utilizando um gás de síntese que contém de 100 a 3000 vppb de HCN e/ou NH₃. No processo da WO 2005/071044, a atividade do catalisador de cobalto diminui em 35 % a 50 %, devido ao HCN e NH₃. A atividade

reduzida de catalisador é neutralizada através do aumento da temperatura da FTS. No entanto, o aumento da temperatura da FTS normalmente conduz a um aumento indesejado na seletividade de CH₄.

[0007] Surpreendentemente, foi agora observado que, em um processo para a produção de hidrocarbonetos por meio de FTS, níveis elevados de contaminantes de nitrogênio podem ser tolerados enquanto mantém a boa atividade do catalisador e baixa seletividade de catalisador CH₄, evitando assim o custo de ter de purificar o gás de síntese para remover todos, ou substancialmente todos, os tais contaminantes de nitrogênio. Isto é conseguido através do uso de um catalisador com os níveis de dopante como especificados abaixo.

[0008] Assim, de acordo com um primeiro aspecto da invenção, é fornecido um processo para a produção de hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenados de hidrocarbonetos, cujo processo inclui colocar em contato um gás de síntese compreendendo hidrogênio, monóxido de carbono e contaminantes contendo N selecionados a partir do grupo consistindo de HCN, NH₃, NO, R_xNH_{3-x} onde R é um grupo orgânico e x é 1, 2 ou 3, com R sendo o mesmo ou diferente quando x for 2 ou 3, R¹-NC onde R¹ é um grupo orgânico, e compostos heterocíclicos contendo pelo menos um átomo de nitrogênio como um membro de anel de um anel heterocíclico do composto heterocíclico, com os contaminantes contendo N constituindo, no total, pelo menos, 100 vppb, mas menos do que 1000000 vppb do gás de síntese, em uma temperatura de pelo menos 180 °C e uma pressão de pelo menos 10 bar(a) (1000 kPa(a)), com um catalisador de síntese Fischer-Tropsch suportado por particulado que compreende um suporte de catalisador, Co na forma cataliticamente ativa sustentado no suporte de catalisador, e um dopante selecionado do grupo consistindo de platina (Pt), paládio (Pd), rutênio (Ru), rênio (Re) e uma mistura de dois ou mais destes em um nível de dopante expresso pela fórmula 1:

$$\frac{w}{0,024} \text{ Ru} + \frac{x}{0,0030} \text{ Pd} + \frac{y}{0,0025} \text{ Pt} + \frac{z}{0,1} \text{ Re} \leq a$$

onde

w é expresso como g Ru/g Co;
 x é expresso como g Pd/g Co;
 y é expresso como g Pt/g Co;
 z é expresso como g Re/g Co; e
 $0 \leq a < 1$,

para obter hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenados de hidrocarbonetos, por meio da reação de síntese Fischer-Tropsch do hidrogênio com o monóxido de carbono.

[0009] Assim, em uma forma de realização da invenção, a pode ser 0. Em outras palavras, o catalisador então não contém nenhum dopante. Foi surpreendentemente observado que quando o gás de síntese contém quantidades significativas de contaminantes contendo N, o catalisador pode assim mesmo não conter nenhum dopante e ainda reter uma atividade satisfatória. Ainda mais surpreendentemente, a atividade do catalisador sem dopante aumenta quando gás de síntese contém quantidades significativas de contaminantes contendo N, em comparação com um gás de síntese puro.

[0010] No entanto, em outra forma de realização da invenção, a pode ser maior do que 0. Nesta forma de realização, a pode ser de preferência pelo menos 0,07. Mais preferivelmente, a pode ser pelo menos 0,15. Em alguns casos, a pode ser pelo menos 0,30. Assim, também foi surpreendentemente observado que quando o gás de síntese contém níveis significativos de contaminantes contendo N, uma redução no nível de dopante do catalisador, em comparação com o que é convencionalmente necessário, é possível, enquanto ainda retém a atividade do catalisador, e, mais importante, alcança baixa seletividade de CH₄.

[0011] Como indicado mais acima, $a < 1$. De preferência, $a < 0,93$. Mais preferivelmente, $a < 0,80$. Ainda mais preferivelmente, $a < 0,65$. Quando o catalisador contém apenas Ru como dopante, w é assim menor do que 0,024 g Ru/g Co. De preferência, $w < 0,022$ g Ru/g Co. Mais preferivelmente, $w < 0,019$ g Ru/g Co. Ainda mais preferivelmente, $w < 0,015$ g Ru/g Co. Em uma forma de realização particular, $w < 0,01$ g Ru/g Co. Quando o catalisador contém apenas Pd como

dopante, x é assim menor do que 0,0030 g Pd/g Co. De preferência, $x < 0,0028$ g Pd/g Co. Mais preferivelmente, $x < 0,0026$ g Pd/g Co. Quando o catalisador contém apenas Pt como dopante, y é assim menor do que 0,0025 g Pt/g Co. De preferência, $y < 0,0023$ g Pt/g Co. Mais preferivelmente, $y < 0,0020$ g Pt/g Co. Ainda mais preferivelmente, $y < 0,0016$ g Pt/g Co. Os níveis ainda mais baixos de Pt são preferíveis, isto é, onde $y < 0,0011$ g Pt/g Co. Quando o catalisador contém apenas Re como dopante, z é assim menor do que 0,1 g Re/g Co. De preferência, $z < 0,093$ g Re/g Co. Mais preferivelmente, $z < 0,080$ g Re/g Co. Ainda mais preferivelmente, $z < 0,065$ g Re/g Co, e mesmo $z < 0,005$ g Re/g Co. Será observado que os níveis de dopantes acima também podem se aplicar onde mais do que um dopante for usado, contanto que a fórmula 1 seja respeitada.

[0012] O gás de síntese pode conter, no total, pelo menos 200 vppb de contaminantes contendo N. De preferência, o gás de síntese contém pelo menos 250 vppb de contaminantes contendo N. Mais preferivelmente, o gás de síntese contém pelo menos 500 vppb de contaminantes contendo N. Tipicamente, o gás de síntese contém pelo menos 1000 vppb de contaminantes contendo N. De preferência, o gás de síntese contém não mais do que 100000 vppb de contaminantes contendo N. Mais preferivelmente, o gás de síntese contém não mais do que 20000 vppb de contaminantes contendo N. Tipicamente, o gás de síntese não pode conter mais do que 10000 vppb de contaminantes contendo N. Por exemplo, em uma forma de realização da invenção, o gás de síntese pode conter cerca de 2000 vppb de contaminantes contendo N. No entanto, em outra forma de realização, o gás de síntese pode conter cerca de 5000 vppb de contaminantes contendo N. Tipicamente, quando o gás de síntese for aquele de um processo de gás para líquido, ele contém HCN e NH_3 como contaminantes contendo N, quando for aquele de um processo de carvão para líquido, contém NH_3 e NO como os contaminantes contendo N.

[0013] Preferivelmente, R em $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$ é um grupo de hidrocarbila e/ou um grupo de hidrocarbila oxigenado. Mais preferivelmente, R em $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$ é um grupo de alquila e/ou um álcool. De preferência, x é 1 ou 2. Em uma forma de realização

preferida da invenção R_xNH_{3-x} é dipropilamina $(CH_3CH_2CH_2)_2NH$. Alternativamente, R_xNH_{3-x} pode ser dietanolamina ou metil-dietanolamina.

[0014] De preferência, R^1 em R^1-CN é um grupo de hidrocarbila. Mais preferivelmente, R^1 em R^1-CN é um grupo de alquila. Em uma forma de realização preferida da invenção, R^1 é metila.

[0015] Os compostos heterocíclicos podem incluir grupos contendo oxigênio. Exemplos de tais compostos contendo oxigênio e compostos não contendo oxigênio são 4-piperidinaacetofenona (heterocíclica com oxigênio), 1,4-bipiperidina (heterocíclica, sem oxigênio), 1-piperidinapropionitrila (monocíclica), e 3-piperidina-1,2-propanodiol (monocíclica com oxigênio).

[0016] O gás de síntese pode ser substancialmente livre de compostos contendo fósforo, em especial uma ou mais fosfinas.

[0017] O processo de acordo com a invenção também pode, como indicado mais acima, opcionalmente, produzir compostos oxigenados de hidrocarbonetos. De preferência, o processo de síntese Fischer-Tropsch ('FTS') é realizado durante um período de mais de 24 horas. De preferência, o processo de FTS é um processo Fischer-Tropsch de três fases. Mais preferivelmente, o processo de FTS é um processo Fischer-Tropsch de leito de pasta fluida para a produção de um produto de cera.

[0018] O contato do gás de síntese ou singas com o catalisador de FTS suportado por particulado pode assim ser efetuado em um reator de leito fixo, em um reator de leito de pasta fluida, ou mesmo em um reator de leito fluidizado fixo. No entanto, um reator de leito de pasta fluida de três fases é o preferido.

[0019] A temperatura em que o contato do gás de síntese com o catalisador é efetuado pode ser de 180 °C a 250 °C. Tipicamente, a temperatura de contato pode ser de cerca de 210 °C a 240 °C.

[0020] A pressão em que o contato é efetuado pode ser de 10 bar(a) (1000 kPa(a)) a 70 bar(a) (7000 kPa(a)).

[0021] O cobalto em forma cataliticamente ativa pode estar na forma de aglomerados de cristalitos ou partículas distribuídas sobre as superfícies de suporte.

No entanto, mais preferivelmente, as partículas ou cristalitos do cobalto que são distribuídos sobre as superfícies de suporte não estão na forma de aglomerados.

[0022] O catalisador pode conter de 5 a 70 g Co/100 g de suporte de catalisador. Preferivelmente, o catalisador pode conter de 15 a 50 g Co/100 g suporte de catalisador.

[0023] O suporte de catalisador pode compreender uma base de suporte do catalisador e opcionalmente um ou mais componentes modificadores. A base de suporte de catalisador pode ser selecionada a partir do grupo consistindo de alumina, de preferência alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio; sílica (SiO_2); titânia (TiO_2); magnésia (MgO) e óxido de zinco (ZnO); e misturas destes. De preferência, a base de suporte é selecionada do grupo consistindo de alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio; titânia (TiO_2) e sílica SiO_2 . Mais preferivelmente, a base de suporte é alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio. A base de suporte pode ser um produto comercialmente disponível, por exemplo, Puralox (nome comercial) (disponível da Sasol Germany).

[0024] De preferência, o suporte de catalisador inclui um ou mais componentes modificadores. Isto é especialmente o caso onde a base de suporte é solúvel em uma solução aquosa neutra e/ou ácida, ou onde a base de suporte é suscetível ao ataque hidrotérmico como descrito abaixo.

[0025] O componente de modificação, quando presente, pode compreender um componente que faz com que um ou mais dos seguintes:

- (i) diminua a dissolução do suporte de catalisador em um meio aquoso;
- (ii) suprima a suscetibilidade do suporte de catalisador ao ataque hidrotérmico (especialmente durante a síntese Fischer-Tropsch);
- (iii) aumente o volume de poros do suporte de catalisador;
- (iv) aumente a resistência e/ou atrito e/ou resistência à abrasão do suporte de catalisador.

[0026] Em uma forma de realização preferida da invenção, o componente de modificação diminui a dissolução do suporte de catalisador em um ambiente aquoso e/ou suprime a suscetibilidade do suporte de catalisador ao ataque hidrotérmico

(especialmente durante a síntese Fischer-Tropsch). Um tal ambiente aquoso pode incluir uma solução aquosa de ácido e/ou uma solução aquosa neutra, especialmente um tal ambiente encontrado durante uma etapa de preparação de catalisador de impregnação de fase aquosa. O ataque hidrotérmico é considerado de ser a sinterização do suporte de catalisador (por exemplo, óxido de alumínio) durante a síntese de hidrocarboneto, especialmente a síntese Fischer-Tropsch, devido à exposição à alta temperatura e água.

[0027] O componente de modificação pode incluir ou consistir de 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, La e misturas de um ou mais destes. Mais particularmente, o componente de modificação pode ser selecionado do grupo consistindo de Si; Zr; Cu; Zn; Mn; Ba, La; Ni e misturas de dois ou mais destes. Preferivelmente, o componente de modificação é selecionado do grupo consistindo de Si e Zr. Em uma forma de realização preferida da invenção, o componente de modificação é Si.

[0028] Em uma forma de realização preferida da invenção, o suporte de catalisador pode compreender uma base de suporte do catalisador, a qual opcionalmente inclui um componente de modificação selecionado de Si e Zr, e com a base de suporte do catalisador sendo selecionada do grupo consistindo de alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio; sílica (SiO_2) e titânia (TiO_2). De preferência, a base de suporte do catalisador é a alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio. Preferivelmente depois inclui um componente de modificação que é de preferência selecionado de Si e Zr, mais preferivelmente Si. Em outra forma de realização preferida da invenção, o suporte de catalisador pode ser selecionado a partir da alumina sob a forma de um ou mais óxidos de alumínio, sílica (SiO_2), titânia (TiO_2), magnésia (MgO), óxido de alumínio modificado por sílica, e suas misturas. De preferência, o suporte é então um óxido de alumínio modificado por sílica, por exemplo, o produto obtido sob a marca comercial Siralox da Sasol Germany. Siralox é um suporte de óxido de alumínio contendo sílica seca por pulverização. O suporte de óxido de alumínio modificado por sílica pode ser o produto descrito na US 5.045.519 que é aqui incorporada por referência.

[0029] O um ou mais óxidos de alumínio podem ser selecionados a partir do grupo incluindo ou, de preferência, consistindo de, gama alumina, delta alumina, teta alumina e uma mistura de dois ou mais destes. De preferência, o grupo inclui, ou, de preferência, consiste de gama alumina, delta alumina e uma mistura de gama alumina e delta alumina. O suporte de catalisador de óxido de alumínio pode ser aquele obtido sob a marca comercial Puralox, de preferência Puralox SCCa2/150 da SASOL Germany GmbH. Puralox SCCa 2/150 (nome comercial) é um suporte de óxido de alumínio secado por pulverização consistindo de uma mistura de gama e delta óxido de alumínio.

[0030] O óxido de alumínio é preferivelmente 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 assim $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, mas inclui os compostos tais como gama, delta e teta alumina.

[0031] Em uma forma de realização da invenção, um suporte de catalisador na forma de um ou mais óxidos de alumínio ou um óxido de alumínio modificado por sílica é preferível sobre os suportes tais como sílica e titânia, uma vez que se acredita que tais suportes forneçam um catalisador muito mais resistente ao atrito do que os suportes de sílica e titânia. O suporte de catalisador na forma de um ou mais óxidos de alumínio ou um óxido de alumínio modificado por sílica também pode incluir La. Acredita-se que La melhora a resistência de atrito.

[0032] Em uma forma de realização da invenção, um suporte de catalisador sob a forma de um ou mais óxidos de alumínio ou um óxido de alumínio modificado por sílica pode incluir titânio, de preferência em uma quantidade, expressa como o titânio elementar, de pelo menos 500 ppm em peso. De preferência, o titânio, expresso como titânio elementar, pode estar presente no suporte de catalisador a partir de cerca de 1000 ppm a cerca de 2000 ppm em peso. Acredita-se que a adição do titânio aumenta a atividade de um catalisador formado a partir de um tal suporte, especialmente no caso de um catalisador de cobalto FT, particularmente quando nenhum promotor de metal nobre e de preferência nenhum promotor de Re ou Te está presente no catalisador. De preferência, o titânio é depois incluído na estrutura

interna do suporte. Depois, também é preferível que nenhum titânio seja depositado sobre as superfícies externas do suporte. Acredita-se que a adição deste titânio no suporte também melhore a resistência ao atrito de um catalisador formado a partir de um tal suporte.

[0033] O suporte de catalisador pode ser um suporte poroso.

[0034] Em uma forma de realização da invenção, o suporte de catalisador pode compreender partículas porosas revestidas com carbono. Em uma forma de realização alternativa da invenção, as partículas porosas podem ser livres de um tal revestimento de carbono.

[0035] O catalisador pode assim compreender um suporte de catalisador de óxido de alumínio modificado por silício, com o cobalto estando em seu estado metálico, de modo a estar na sua forma cataliticamente ativa.

[0036] Mais especificamente, o suporte de catalisador modificado pode ser aquele obtido mediante o contato de um precursor de silício, por exemplo, um composto de silício orgânico tal como tetra etóxi silano ('TEOS') ou tetra metóxi silano ('TMOS') com o suporte de catalisador, por exemplo, por meio de impregnação, precipitação ou deposição de vapor químico, para obter um suporte de catalisador modificado contendo silício; e calcinação do suporte de catalisador modificado contendo silício, por exemplo, com um calcinador rotativo, em uma temperatura de 100 °C a 800 °C, e durante um período de 1 minuto a 12 horas. De preferência, a temperatura de calcinação pode ser de 450 °C a 550 °C; o período de calcinação é preferivelmente de 0,5 horas a 4 horas.

[0037] O processo pode incluir submeter os hidrocarbonetos e, se presente, os oxigenados de hidrocarbonetos, para o hidroprocessamento, desse modo para convertê-los em combustíveis líquidos e/ou em produtos químicos.

[0038] De acordo com um segundo aspecto da presente invenção, é fornecido o uso de um catalisador de síntese Fischer-Tropsch suportado por particulado que compreende um suporte de catalisador, Co na forma cataliticamente ativa sustentada no suporte de catalisador, e um dopante selecionado do grupo que consiste em platina (Pt), paládio (Pd), rutênio (Ru), rênio (Re) e uma mistura de dois

ou mais destes em um nível de dopante expresso pela fórmula 1:

$$\frac{w}{0,024} \text{ Ru} + \frac{x}{0,0030} \text{ Pd} + \frac{y}{0,0025} \text{ Pt} + \frac{z}{0,1} \text{ Re} \leq a$$

onde

w é expresso como g Ru/g Co;

x é expresso como g Pd/g Co;

y é expresso como g Pt/Co g;

z é expresso como g Re/g Co; e

$0 \leq a < 1$,

em um processo para a produção de hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenados de hidrocarbonetos, cujo processo inclui o contato de um gás de síntese que compreende hidrogênio, monóxido de carbono, e contaminantes contendo N selecionados do grupo consistindo de HCN, NH₃, NO, R_xNH_{3-x} onde R é um grupo orgânico e que x é 1, 2 ou 3, com R sendo o mesmo ou diferente quando x for 2 ou 3, e R¹-CN onde R¹ é um grupo orgânico, e compostos heterocíclicos contendo pelo menos um átomo de nitrogênio como um membro de anel de um anel heterocíclico do composto heterocíclico, com os contaminantes contendo N constituindo, no total, pelo menos 100 vppb, mas menos do que 1000000 vppb do gás de síntese, em uma temperatura de pelo menos 180 °C e uma pressão de pelo menos 10 bar(a) (1000 kPa(a)), com o catalisador para obter hidrocarbonetos por meio da reação de síntese Fischer-Tropsch do hidrogênio com o monóxido de carbono.

[0039] O catalisador, gás de síntese, síntese Fischer-Tropsch, e o contato do catalisador com o gás de síntese pode ser como mais acima descrito com referência ao primeiro aspecto da invenção.

[0040] Preferivelmente, o catalisador é utilizado no processo a fim de reduzir a seletividade do metano da reação de síntese Fischer-Tropsch ('FTS').

[0041] A invenção será agora descrita com maiores detalhes com referência aos seguintes exemplos não limitativos.

[0042] Exemplos de 1 a 5 (usando Pt como dopante)

[0043] Vários catalisadores de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") contendo 30 g

Co/100 g de suporte (1,5 g Si/100g Puralox SCCa 2/150) e promovido com Pt foram preparados em um particulado modificado 1,5 g Si/100 g suporte pré-moldado Puralox SCCa 2/150 (marca comercial) usando a impregnação fase de pasta fluida aquosa e secagem, seguido pela calcinação de leito fluidizado direto com ar, e redução em hidrogênio.

[0044] Os Exemplos de Catalisador de 1 a 5 continham níveis diferentes de promotor de redução de Pt:

Exemplo 1 (invenção): 0 g de Pt/g Co

Exemplo 2 (invenção): 0,00083 g Pt/g Co

Exemplo 2A (invenção): 0,0010 g Pt/g Co

Exemplo 3 (comparativo): 0,0025 g Pt/g Co

Exemplo 4 (comparativo): 0,0050 g Pt/g Co

Exemplo 5 (comparativo): 0,0167 g Pt/g Co

[0045] Em particular, o catalisador de FTS suportado por particulado do Exemplo 3 foi preparado como se segue:

[0046] 43,70 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 40 ml de água destilada, e 0,024 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (dissolvido em 10 ml de água destilada) foi adicionado a esta solução, após o que 50,0 g do 1,5 g Si/100 g suporte pré-moldado modificado Puralox SCCa 2/150 foram adicionados à solução. A impregnação de fase de pasta fluida aquosa e secagem a vácuo foram efetuadas, enquanto aumenta a temperatura a partir de 60 °C para 85 °C. Este intermediário seco a vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidizado utilizando um fluxo contínuo de ar de 1,7 dm^3/min , enquanto aumenta a temperatura de 25 °C para 250 °C em 1 °C/min e mantém a 250 °C durante 6 horas. 50,0 g deste material calcinado intermediário foram submetidos à seguinte 2ª impregnação de cobalto/platina e etapa de calcinação: 23,51 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 40 ml de água destilada e 0,039 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (dissolvido em 10 ml de água destilada) foi adicionado a esta solução, após o que 50,0 g do 1º ex cobalto/platina impregnado e o intermediário calcinado foram adicionados. A impregnação fase de pasta fluida aquosa e secagem a vácuo foram efetuadas, enquanto aumenta a

temperatura de 60 °C para 85 °C. Este intermediário secado a vácuo foi diretamente submetido a uma etapa de calcinação de leito fluidizado, de acordo com o seguinte procedimento usando um fluxo de ar contínuo de 1,7 dm³_n/min, enquanto aumenta a temperatura de 25 °C para 250 °C em 1 °C/min e mantém a 250 °C durante 6 horas.

[0047] Este intermediário ou precursor de catalisador calcinado foi reduzido a 1 bar (100 kPa) em H₂ puro (velocidade espacial = 2000 ml_n H₂/g de catalisador/h) enquanto que a temperatura foi aumentada de 25 °C para 425 °C em uma taxa de 1 °C/min após o que a temperatura foi mantida constante nesta temperatura de 425 °C durante 16 horas. Isto forneceu um catalisador de FTS suportado por particulado poroso que compreende alumina na forma de um ou mais óxidos de alumínio e metal Co, isto é, sob a forma cataliticamente ativo de cobalto, sustentado sobre o suporte de catalisador. O dopante neste caso é Pt.

[0048] Os catalisadores dos Exemplos 1, 2, 2A, 3, 4 e 5 foram preparados da mesma maneira, não considerando o ajuste da quantidade de precursor de platina para garantir que a composição correta fosse obtida. Os catalisadores dos Exemplos 1, 2 e 2A estão de acordo com a invenção, enquanto que os catalisadores dos Exemplos 3, 4 e 5 são comparativos.

[0049] Exemplo 6 (usando gás de síntese puro)

[0050] Os catalisadores dos Exemplos de 1 a 5 foram testados em um sistema de reator de alto rendimento de leito fixo, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 3,0 bar(a) (300 kPa(a)) H₂O, 6,3 bar(a) (630 kPa(a)) H₂ e 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 15 bar(a) (1500 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,4 bar(a) (440 kPa(a)) H₂O, 4,6 bar(a) (460 kPa(a)) H₂ e 3,9 bar(a) (390 kPa(a)) CO, que foram alcançadas com uma conversão de gás de síntese ao redor de 25 %. As temperaturas de reação de 230 °C e 210 °C foram testadas. A alimentação de gás de síntese foi pura e não contém quaisquer compostos contendo nitrogênio.

[0051] Após cinco dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados nas Tabelas 1 e 2. Os dados de seletividade de CH₄ são um bom indicador com relação ao hidrocarboneto total e as seletividades de C₅⁺ quando elas forem normalmente de uma forma direta ligadas, isto é, quanto

mais baixa a seletividade de CH_4 tanto mais elevada é a seletividade de C_5^+ .

[0052] A atividade relativa foi calculada usando uma equação cinética Fischer-Tropsch de cobalto genérica e comparação de cada catalisador testado com um catalisador de referência interna.

[0053] Exemplo 7 (com HCN no gás de síntese)

[0054] Os catalisadores dos Exemplos de 1 a 5 foram testados em um sistema de reator de alto rendimento de leito fixo, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 3,0 bar(a) (300 kPa(a)) H_2O , 6,3 bar(a) (630 kPa(a)) H_2 e 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) CO , tendo uma pressão total de 15 bar(a) (1500 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,4 bar(a) (440 kPa(a)) H_2O , 4,6 bar(a) (460 kPa(a)) H_2 e 3,9 bar(a) (390 kPa(a)) CO . As temperaturas de reação de 230°C e 210°C foram testadas. A alimentação de gás de síntese continha 5000 vppb HCN.

[0055] Após cinco dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH_4 obtidos foram como relatados na Tabela 1.

[0056] Tabela 1: Atividade relativa e seletividade de CH_4 após cinco dias de FTS a 230 °C para os Exemplos de 1 a 5 usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N e (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 5000 vppb HCN. Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH_4 é $\pm 0,1$ ponto percentual.

Catalisador	nível de PT (g Pt/g Co)	Atividade relativa (gás puro; nenhum contaminante de N)	Atividade relativa (5000 vppb HCN)	% CH_4 (% de átomo de C) (gás puro; nenhum contaminante de N)	% CH_4 (% de átomo de C) (5000 vppb HCN)
Exemplo 1 (invenção)	0	1,8	2,4	6,3	4,6
Exemplo 2 (invenção)	0,00083	3,8	2,9	5,7	5,0
Exemplo 3 (comparativo)	0,0025	4,0	2,8	6,0	5,1
Exemplo 4 (comparativo)	0,0050	4,1	2,7	6,0	5,3
Exemplo 5	0,0167	4,1	2,6	6,5	5,5

(comparativo)					
---------------	--	--	--	--	--

[0057] Exemplo 8 (com NH_3 no gás de síntese)

[0058] Os catalisadores dos Exemplos de 1 a 5 foram testados em um sistema de reator de alto rendimento de leito fixo, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 3,0 bar(a) (300 kPa(a)) H_2O , 6,3 bar(a) (630 kPa(a)) H_2 e 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) CO , e obtendo condições de saída ao redor de 4,4 bar(a) (440 kPa(a)) H_2O , 4,6 bar(a) (460 kPa(a)) H_2 e 3,9 bar(a) (390 kPa(a)) CO , que foram alcançadas com uma conversão de gás de síntese ao redor de 25 %. As temperaturas de reação de 230 °C e 210 °C foram usadas. A alimentação de gás de síntese continha 5000 vppb NH_3 .

[0059] Após cinco dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH_4 obtidos foram como relatados na Tabela 2.

[0060] Tabela 2: Atividade relativa e seletividade de CH_4 após cinco dias de FTS a 230 °C para os Exemplos de 1 a 5 usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N (Exemplo 6) e (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 5000 vppb NH_3 . Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH_4 é $\pm 0,1$ ponto percentual.

Catalisador	nível de PT (g Pt/g Co)	Atividade relativa (gás puro; nenhum contaminante de N)	Atividade relativa (5000 vppb NH_3)	% CH_4 (% de átomo de C) (gás puro; nenhum contaminante de N)	% CH_4 (% de átomo de C) (5000 vppb NH_3)
Exemplo 1 (invenção)	0	1,8	2,8	6,3	4,8
Exemplo 2 (invenção)	0,00083	3,8	3,2	5,7	5,2
Exemplo 3 (comparativo)	0,0025	4,0	3,1	6,0	5,3
Exemplo 4 (comparativo)	0,0050	4,1	2,9	6,0	5,5
Exemplo 5 (comparativo)	0,0167	4,1	2,8	6,5	5,6

[0061] Exemplo 9 (com dietanolamina {DEA} no gás de síntese)

[0062] O catalisador do Exemplo 2A (invenção, 0,001 g Pt/g Co) foi testado em um sistema de reator de alto rendimento de leito fixo, usando as condições de entrada de

FTS de cerca de 3,0 bar(a) (300 kPa(a)) H₂O, 6,3 bar(a) (630 kPa(a)) H₂ e 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 15 bar(a) (1500 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,4 bar(a) (440 kPa(a)) H₂O, 4,6 bar(a) (460 kPa(a)) H₂ e 3,9 bar(a) (390 kPa(a)) CO. As temperaturas de reação de 230 °C e 210 °C foram testadas. A alimentação de gás de síntese continha (i) 100 vppb DEA e (ii) 1000 vppb DEA.

[0063] Após cinco dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 3.

[0064] Tabela 3: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após 5 dias de FTS a 230 °C para o Exemplo 2A usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N; (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 100 vppb DEA; e (iii) uma alimentação de gás de síntese contendo 1000 vppb DEA. Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH₄ é $\pm 0,1$ ponto percentual.

nível de DEA na alimentação de gás de síntese	Atividade relativa	% CH ₄ (% de átomo de C)
0 vppb (gás puro)	3,9	5,8
100 vppb	3,9	5,7
1000 vppb	3,5	5,3

[0065] Pode ser concluído a partir da Tabela 3 que não existe nenhuma perda de atividade notável quando 100 vppb DEA está presente, mas de fato alguma perda de atividade quando 1000 vppb DEA está presente. Existe um pequeno ganho de seletividade no metano inferior produzido quando 100 vppb DEA está presente, mas um ganho mais notável no metano produzido quando 1000 vppb DEA está presente.

[0066] Exemplo 10 (com metil-dietanolamina {mDEA} no gás de síntese)

[0067] O catalisador do Exemplo 2A (invenção, 0,001 g Pt/g Co) foi testado em um sistema de reator de alto rendimento de leito fixo, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 3,0 bar(a) (300 kPa(a)) H₂O, 6,3 bar(a) (630 kPa(a)) H₂ e 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 15 bar(a) (1500 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,4 bar(a) (440 kPa(a)) H₂O, 4,6 bar(a) (460 kPa(a)) H₂ e 3,9 bar(a) (390 kPa(a)) CO. As temperaturas de reação de 230 °C e 210 °C foram testadas. A alimentação de gás de síntese continha (i) 100 vppb

mDEA e (ii) 1000 vppb mDEA.

[0068] Após cinco dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 4.

[0069] Tabela 4: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após 5 dias de FTS em 230 °C para o Exemplo 2A usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N; (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 100 vppb mDEA; e (iii) uma alimentação de gás de síntese contendo 1000 vppb mDEA. Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH₄ é $\pm 0,1$ ponto percentual.

Nível de mDEA na alimentação de gás de síntese	Atividade relativa	% CH ₄ (% de átomo de C)
0 vppb (gás puro)	3,9	5,8
100 vppb	3,8	5,7
1000 vppb	3,2	5,1

[0070] Pode ser concluído a partir da Tabela 4 que existe uma pequena perda de atividade quando 100 vppb mDEA está presente, mas de fato perda de atividade maior quando 1000 vppb mDEA está presente. Existe um pequeno ganho de seletividade no metano inferior produzido quando 100 vppb mDEA está presente, mas um ganho mais notável no metano produzido quando 1000 vppb mDEA está presente.

[0071] Exemplo 11 (com CH₃CN no gás de síntese)

[0072] Os catalisadores dos Exemplos 2A e 3 foram testados em um sistema de reator de alto rendimento de leito fixo, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 3,0 bar(a) (300 kPa(a)) H₂O, 6,3 bar(a) (630 kPa(a)) H₂ e 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 15 bar(a) (1500 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,4 bar(a) (440 kPa(a)) H₂O, 4,6 bar(a) (460 kPa(a)) H₂ e 3,9 bar(a) (390 kPa(a)) CO. As temperaturas de reação de 230 °C e 210 °C foram testadas. A alimentação de gás de síntese continha (i) 500 vppb CH₃CN; (ii) 1000 vppb CH₃CN e (iii) 5000 vppb CH₃CN.

[0073] Após cinco dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 5.

[0074] Tabela 5: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após 5 dias de FTS a

230 °C para os Exemplos 2A e 3 usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N; (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 500 vppb CH₃CN; (iii) uma alimentação de gás de síntese contendo 1000 vppb CH₃CN e (iv) uma alimentação de gás de síntese contendo 5000 vppb CH₃CN. Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH₄ é $\pm 0,1$ ponto percentual.

Nível de CH ₃ CN na alimentação de gás de síntese	Atividade relativa para o Exemplo 2A (invenção, 0,001 g Pt/g Co)	% CH ₄ (% de átomo de C) para o Exemplo 2A (invenção, 0,001 g Pt/g Co)	Atividade relativa para o Exemplo 3 (comparativo, 0,0025 g Pt/g Co)	% CH ₄ (% de átomo de C) para o Exemplo 3 (comparativo, 0,0025 g Pt/g Co)
0 vppb (gás puro)	3,9	5,8	4,0	6,0
500 vppb	3,2	4,8	3,1	5,1
1000 vppb	3,1	4,7	3,0	5,0
5000 vppb	3,0	4,6	3,0	4,9

[0075] Pode ser concluído a partir da Tabela 5 que existe uma perda de atividade substancial quando 500 vppb CH₃CN está presente, mas depois parece estabilizar quando o nível de CH₃CN é aumentado. Existe também um ganho de seletividade substancial no metano inferior quando 500 vppb CH₃CN está presente, que também parece estabilizar quando níveis mais elevados estão presentes. O ganho de seletividade é maior para o Exemplo 2A, que contém menos PT do que para o Exemplo 3, que contém mais Pt.

[0076] Exemplo 12 (usando gás de síntese puro)

[0077] Os catalisadores dos Exemplos 2A e 3 foram testados em um sistema de micro-reator de fase de pasta fluida, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 0 bar(a) (0 kPa(a)) H₂O, 9,4 bar(a) (940 kPa(a)) H₂ e 5,7 bar(a) (570 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 18 bar(a) (1800 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) H₂O, 4,3 bar(a) (430 kPa(a))

H₂ e 3,8 bar(a) (380 kPa(a)) CO, que foram alcançadas com uma conversão de gás de síntese ao redor de 63 %. Uma temperatura de reação de 230 °C foi usada. A alimentação de gás de síntese foi pura e não contém qualquer composto contendo nitrogênio.

[0078] Após 30 dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 6. Como indicado mais acima, os dados de seletividade de CH₄ são um bom indicador com relação ao hidrocarboneto total e a seletividade de C₅⁺ quando elas forem normalmente de uma forma direta ligadas, isto é quanto mais baixa a seletividade de CH₄ tanto mais elevada é a seletividade de C₅⁺.

[0079] A atividade relativa foi calculada usando uma equação cinética Fischer-Tropsch de cobalto genérica e comparação de cada catalisador testado com um catalisador de referência interna.

[0080] Exemplo 13 (com HCN no gás de síntese)

[0081] Os catalisadores dos Exemplos 2A e 3 foram testados em um sistema de micro-reator de fase de pasta fluida, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 0 bar(a) (0 kPa(a)) H₂O, 9,4 bar(a) (940 kPa(a)) H₂ e 5,7 bar(a) (570 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 18 bar(a) (1500 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) H₂O, 4,3 bar(a) (430 kPa(a)) H₂ e 3,8 bar(a) (380 kPa(a)) CO, que foram alcançadas com uma conversão de gás de síntese ao redor de 63 %. Uma temperatura de reação de 230 °C foi usada. A alimentação de gás de síntese continha 2000 vppb HCN.

[0082] Após 30 dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 6.

[0083] Tabela 6: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após 30 dias de FTS em 230 °C para os Exemplos 2A e 3 usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N e (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 2000 vppb HCN. Erro na atividade é ± 0,1 unidade e erro na seletividade de CH₄ é ± 0,1 ponto percentual.

Catalisador	nível de Pt (g Pt/g Co)	Atividade relativa (gás puro; nenhum contaminante de N)	Atividade relativa (2000 vppb HCN)	% CH ₄ (% de átomo de C) (gás puro; nenhum contaminante de N)	% CH ₄ (% de átomo de C) (2000 vppb HCN)
Exemplo 2A (invenção)	0,001	3,3	2,5	6	4,5
Exemplo 3 (comparativo)	0,0025	3,2	2,5	6,3	5,3

[0084] Exemplo 14 (com NO no gás de síntese)

[0085] O catalisador do Exemplo 3 (comparativo, 0,0025 g Pt/g Co) foram testados em um sistema de micro-reator de fase de pasta fluida, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 0 bar(a) (0 kPa(a)) H₂O, 9,4 bar(a) (940 kPa(a)) H₂ e 5,7 bar(a) (570 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 18 bar(a) (1800 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) H₂O, 4,3 bar(a) (430 kPa(a)) H₂ e 3,8 bar(a) (380 kPa(a)) CO, que foram alcançadas com uma conversão de gás de síntese ao redor de 63 %. Uma temperatura de reação de 230 °C foi usada. A alimentação de gás de síntese continha 2000 vppb NO.

[0086] Após 30 dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 7a.

[0087] Exemplo 15 (com CH₃CN no gás de síntese)

[0088] O catalisador do Exemplo 3 (comparativo, 0,0025 g Pt/g Co) foi testado em um sistema de micro-reator de fase de pasta fluida, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 0 bar(a) (0 kPa(a)) H₂O, 9,4 bar(a) (940 kPa(a)) H₂ e 5,7 bar(a) (570 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 18 bar(a) (1800 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) H₂O, 4,3 bar(a) (430 kPa(a)) H₂ e 3,8 bar(a) (380 kPa(a)) CO, que foram alcançadas com uma conversão de gás de síntese ao redor de 63 %. Uma temperatura de reação de 230 °C foi usada. A alimentação de gás de síntese continha 2000 vppb CH₃CN.

[0089] Após 30 dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade

de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 7a.

[0090] Testes similares foram feitos com CH₃CN em níveis de 2000 vppb, 10000 vppb, e 100000 vppb CH₃CN. Após 10 dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 7b.

[0091] Tabela 7a: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após 30 dias de FTS a 230 °C para o Exemplo 3 (isto é comparativo) usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N; (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 2000 vppb HCN (Exemplo 13); (iii) uma alimentação de gás de síntese contendo 2000 vppb NO (Exemplo 14); e (iv) uma alimentação de gás de síntese contendo 2000 vppb CH₃CN (Exemplo 15). Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH₄ é $\pm 0,1$ ponto percentual.

Veneno na alimentação de gás de síntese	Atividade relativa	% CH ₄ (% de átomo de C)
Gás puro, nenhum contaminante de N	3,2	6,3
2000 vppb HCN	2,5	5,3
2000 vppb NO	2,7	5,2
2000 vppb CH ₃ CN	2,5	5,4

[0092] Tabela 7b: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após 10 dias de FTS a 230 °C para o Exemplo 3 (isto é comparativo) usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N; (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 2000 vppb, 10000 vppb e 100000 vppb CH₃CN (Exemplo 15). Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH₄ é $\pm 0,1$ ponto percentual.

Veneno na alimentação de gás de síntese	Atividade relativa	% CH ₄ (% de átomo de C)
Gás puro, nenhum contaminante de N	3,8	6,3
2000 vppb CH ₃ CN	2,7	5,2
10000 vppb CH ₃ CN	2,4	4,3
100000 vppb CH ₃ CN	2,2	4,1

[0093] Exemplo 16 (usando diferentes níveis de HCN no gás de síntese)

[0094] O catalisador do Exemplo 3 (comparativo, 0,0025 g Pt/g Co) foi testado em um sistema de micro-reator de fase de pasta fluida, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 0 bar(a) (0 kPa(a)) H₂O, 9,4 bar(a) (940 kPa(a)) H₂ e 5,7

bar(a) (570 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 18 bar(a) (1800 kPa(a)) e obtendo condições de saída ao redor de 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) H₂O, 4,3 bar(a) (430 kPa(a)) H₂ e 3,8 bar(a) (380 kPa(a)) CO, que foram alcançadas com uma conversão de gás de síntese ao redor de 63 %. Uma temperatura de reação de 230 °C foi usada. A alimentação de gás de síntese continha (i) 100 vppb HCN; (ii) 200 vppb HCN; (iii) 250 vppb HCN; (iv) 500 vppb HCN; (v) 2000 vppb HCN; (vi) 3000 vppb HCN; e (vii) 6000 vppb HCN.

[0095] Após 30 dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 8.

[0096] Tabela 8: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após 30 dias de FTS a 230 °C para o Exemplo 3 usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N; (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 100 vppb HCN; (iii) uma alimentação de gás de síntese contendo 200 vppb HCN; (iv) uma alimentação de gás de síntese contendo 250 vppb HCN; (v) uma alimentação de gás de síntese contendo 500 vppb HCN; (vi) uma alimentação de gás de síntese contendo 2000 vppb HCN; (vii) uma alimentação de gás de síntese contendo 3000 vppb HCN; e (viii) uma alimentação de gás de síntese contendo 6000 vppb HCN. Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH₄ é $\pm 0,1$ ponto percentual.

Nível de HCN na alimentação de gás de síntese	Atividade relativa	% CH ₄ (% de átomo de C)
0 vppb (gás puro)	3,2	6,3
100 vppb	3,2	6,1
200 vppb	3,2	6
250 vppb	3	5,8
500 vppb	2,8	5,5
2000 vppb	2,5	5,3
3000 vppb	2,5	5,3
6000 vppb	2,4	5

[0097] Pode ser concluído a partir da Tabela 8 que não existe nenhuma perda de atividade notável nos níveis inferiores de 100 e 200 vppb HCN, alguma perda de atividade em 250 vppb HCN, mais em 500 vppb HCN, e mais em 2000 vppb HCN após o que ele parece estabilizar.

[0098] O ganho em seletividade (produção de metano inferior) está entre 3 e 20 % para todos estes níveis de HCN, e de 500 vppb e em diante parece estabilizar.

[0099] Pode ser concluído a partir das Tabelas de 1 a 8 que a atividade de catalisador de catalisadores de cobalto contendo PT diminui quando se usa uma alimentação de gás de síntese que contém compostos contendo nitrogênio tais como HCN, NH₃, NO, CH₃CN, DEA, e mDEA.

[00100] Pode surpreendentemente também ser concluído a partir das Tabelas de 1 a 8 que para os catalisadores contendo Pt:

- Quando se executa a FTS, na presença de compostos contendo nitrogênio tais como HCN, NH₃, NO, CH₃CN, DEA, e mDEA a perda de atividade é menor para os catalisadores contendo menos Pt.

- A ordem da atividade é invertida na presença de compostos contendo nitrogênio, isto é, quanto mais baixo o nível de Pt do catalisador tanto mais elevada a sua atividade (quando os compostos contendo nitrogênio estão presentes no gás de síntese),

- O ganho de seletividade é a mais elevado para os níveis de Pt mais baixos na presença de compostos contendo nitrogênio.

Também pode surpreendentemente ser concluído a partir da Tabela 1 que para o catalisador de cobalto não promovido

- tanto a atividade quanto a seletividade são melhoradas na presença de compostos contendo nitrogênio tais como HCN ou NH₃.

[00101] No que diz respeito à seletividade de CH₄ um padrão semelhante foi observado para os testes de FTS usando os catalisadores dos Exemplos de 1 a 5 e os quais foram executados a 210 °C em vez de 230 °C, mas os seus efeitos foram menos pronunciados a 210 °C. No lado de atividade, o efeito negativo dos compostos contendo N foi pior a 210 °C.

[00102] Exemplos 17 e 18 (usando Pd como dopante)

[00103] Dois catalisadores de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") contendo 30 g Co/100 g Suporte (1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150) e promovidos com Pd foram preparados em um suporte pré-moldado de 1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150

(nome comercial) modificado por particulado usando a impregnação de fase de pasta fluida aquosa e secagem, seguido por calcinação direta de leito fluidizado com ar, e redução com hidrogênio.

[00104] Os dois catalisadores continham diferentes níveis do promotor de redução de Pd:

Exemplo 17 (invenção): 0,0025 g Pd/g Co;

Exemplo 18 (comparativo): 0,0050 g Pd/g Co.

[00105] Os catalisadores dos Exemplos 17 e 18 foram preparados da mesma maneira como aqueles do Exemplo 3, não considerando o uso de nitrato de paládio como precursor de paládio (em lugar do precursor de platina) e o ajuste da quantidade de precursor de paládio para garantir que a composição correta foi obtida. O catalisador do Exemplo 17 está de acordo com a invenção, enquanto que o Exemplo 18 é comparativo.

[00106] Exemplo 19

[00107] Os catalisadores dos Exemplos 17 e 18 foram testados em um sistema de reator de alto rendimento de leito fixo, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 3,0 bar(a) (300 kPa(a)) H₂O, 6,3 bar(a) (630 kPa(a)) H₂ e 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) CO, e obtendo condições de saída ao redor de 4,4 bar(a) (440 kPa(a)) H₂O, 4,6 bar(a) (460 kPa(a)) H₂ e 3,9 bar(a) (390 kPa(a)) CO, que foram alcançadas com uma conversão de gás de síntese ao redor de 25 %. A temperatura de reação foi 230 °C. Os testes comparativos usando a alimentação de gás de síntese puro não contendo quaisquer compostos contendo N, e a alimentação de gás de síntese contaminada contendo 5000 vppb NH₃ foram realizados.

[00108] Após cinco dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 9.

[00109] Tabela 9: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após cinco dias de FTS a 230 °C para os Exemplos 9 e 10 usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N e (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 5000 vppb NH₃. Erro na atividade é ± 0,1 unidade e erro na seletividade de CH₄ é ± 0,1 ponto percentual.

Catalisador	nível de Pd (g Pd/g Co)	Atividade relativa (gás puro; nenhum contaminante de N)	Atividade relativa (5000 vppb NH ₃)	% CH ₄ (% de átomo de C) (gás puro; nenhum contaminante de N)	% CH ₄ (% de átomo de C) (5000 vppb NH ₃)
Exemplo 1 (invenção)	0	1,8	2,8	6,3	4,8
Exemplo 17 (invenção)	0,0025	3,0	2,8	6,4	5,7
Exemplo 18 (comparativo)	0,0050	3,1	2,5	7,0	6,2

[00110] Pode ser concluído a partir da Tabela 9 que a atividade de catalisador de catalisadores de cobalto contendo Pd diminui de 7 a 19 % quando se usa uma alimentação de gás de síntese que contém 5000 vppb NH₃.

[00111] Pode surpreendentemente também ser concluído a partir da Tabela 9 que para os catalisadores contendo Pd:

- Quando se executa a FTS na presença de NH₃ a perda de atividade é menor para os catalisadores contendo menos Pd.

- A ordem da atividade é invertida na presença de NH₃, isto é, quanto mais baixo o nível de Pd do catalisador tanto mais elevada a sua atividade (quando NH₃ estiver presente no gás de síntese).

[00112] Exemplos 20 e 21 (usando Ru como dopante)

[00113] Dos catalisadores de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") contendo 30 g Co/100 g suporte (1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150) e promovidos com rutênio foram preparados sobre um suporte pré-moldado de 1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150 (nome comercial) modificado com particulado usando a impregnação de fase de pasta fluida aquosa e secagem, seguido por calcinação direta de leito fluidizado com ar, e redução com hidrogênio.

[00114] Os dois catalisadores continham diferentes níveis do promotor de redução de Ru:

Exemplo 20 (invenção): 0,0050 g Ru/g Co;

Exemplo 21 (comparativo): 0,024 g Pd/g Co.

[00115] Os catalisadores dos Exemplos 20 e 21 foram preparados da mesma maneira como aqueles do Exemplo 3, não considerando o uso de nitrato de rutênio como um precursor de rutênio (em lugar do precursor de platina) e o ajuste da quantidade de precursor de rutênio para garantir que a composição correta foi obtida. O catalisador do Exemplo 20 está de acordo com a invenção, enquanto que o Exemplo 21 é comparativo.

[00116] Exemplo 22

[00117] O catalisador dos Exemplos 20 e 21 foram testados em um sistema de reator de alto rendimento de leito fixo, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 3,0 bar(a) (300 kPa(a)) H₂O, 6,3 bar(a) (630 kPa(a)) H₂ e 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) CO, e obtendo condições de saída ao redor de 4,4 bar(a) (440 kPa(a)) H₂O, 4,6 bar(a) (460 kPa(a)) H₂ e 3,9 bar(a) (390 kPa(a)) CO, que foram alcançadas com uma conversão de gás de síntese ao redor de 25 %. A temperatura foi de 230 °C. Testes comparativos usando a alimentação de gás de síntese puro não contendo quaisquer compostos contendo N, e alimentação de gás de síntese contaminada contendo 5000 vppb HCN, foram realizados.

[00118] Após cinco dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade de CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 10.

[00119] Tabela 10: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após cinco dias de FTS a 230 °C para os Exemplos 20 e 21 usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro, não contendo quaisquer compostos contendo N e (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 5000 vppb HCN. Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH₄ é $\pm 0,1$ ponto percentual.

Catalisador	Nível de Ru (g Ru/g Co)	Atividade relativa (gás puro; nenhum contaminante de N)	Atividade relativa (5000 vppb HCN)	% CH ₄ (% de átomo de C) (gás puro; nenhum contaminante de N)	% CH ₄ (% de átomo de C) (5000 vppb HCN)
Exemplo 1 (invenção)	0	1,8	2,8	6,3	4,8
Exemplo 20 (invenção)	0,0050	2,6	2,2	7,0	4,9

Exemplo 21 (comparativo)	0,024	3,1	2,0	7,0	5,7
-----------------------------	-------	-----	-----	-----	-----

[00120] Pode ser concluído a partir da Tabela 10 que a atividade de catalisador de catalisadores de cobalto contendo Ru diminui de 15 a 35 % quando se usa uma alimentação de gás de síntese que contém 5000 vppb HCN.

[00121] Pode surpreendentemente também ser concluído a partir da Tabela 10 que para os catalisadores contendo Ru

- Quando se executa a FTS na presença de HCN a perda de atividade é menor para os catalisadores contendo menos Ru.

- A ordem da atividade é invertida na presença de HCN, isto é, quanto mais baixo o nível de Ru do catalisador tanto mais elevada a sua atividade (quando HCN estiver presente no gás de síntese).

- O ganho de seletividade de CH₄ é mais elevado para os níveis de Ru mais baixos na presença de HCN.

[00122] Exemplo 23 (usando Re como dopante)

[00123] Um catalisador de síntese Fischer-Tropsch ("FTS") contendo 30 g Co/100 g suporte (1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150) e promovido com Re foi preparado sobre um suporte pré-moldado de 1,5 g Si/100 g Puralox SCCa 2/150 (nome comercial) modificado com particulado usando a impregnação de fase de pasta fluida aquosa e secagem, seguido por calcinação direta de leito fluidizado com ar, e redução com hidrogênio. Esta amostra continha 0,0025 g Re/g Co (de acordo com a invenção).

[00124] O catalisador do Exemplo 23 foi preparado da mesma maneira como aquele do Exemplo 3, não considerando o uso de ácido perrênico (HReO₄) como um precursor de rutênio (em lugar do precursor de platina) e o ajuste da quantidade de precursor de rutênio para garantir que a composição correta foi obtida.

[00125] Exemplo 24 (usando NH₃ no gás de síntese)

[00126] O catalisador do Exemplo 23 (invenção, 0,0025 g Re/g Co) foi testado em um sistema de reator de alto rendimento de leito fixo, usando as condições de entrada de FTS de cerca de 3,0 bar(a) (300 kPa(a)) H₂O, 6,3 bar(a) (630 kPa(a)) H₂ e 4,5 bar(a) (450 kPa(a)) CO, tendo uma pressão total de 15 bar(a) (1500 kPa(a)) e

obtendo condições de saída ao redor de 4,4 bar(a) (440 kPa(a)) H₂O, 4,6 bar(a) (460 kPa(a)) H₂ e 3,9 bar(a) (390 kPa(a)) CO. A temperatura de reação de 230 °C foi testada. A alimentação de gás de síntese continha 5000 vppb NH₃.

[00127] Após cinco dias de operação, a atividade relativa e os dados de seletividade CH₄ obtidos foram como relatados na Tabela 11.

[00128] Tabela 11: Atividade relativa e seletividade de CH₄ após 5 dias de FTS a 230 °C para o Exemplo 23 usando (i) uma alimentação de gás de síntese puro não contendo quaisquer compostos contendo N; e (ii) uma alimentação de gás de síntese contendo 5000 vppb NH₃. Erro na atividade é $\pm 0,1$ unidade e erro na seletividade de CH₄ é $\pm 0,1$ ponto percentual.

Nível de NH ₃ na alimentação de gás de síntese	Atividade relativa	% CH ₄ (% de átomo de C)
0 vppb (gás puro)	3,4	6,7
5000 vppb	2,3	4,8

[00129] Pode ser concluído a partir da Tabela 11 que existe uma perda de atividade notável quando 5000 vppb NH₃ está presente. Também existe um ganho de seletividade notável na produção de metano mais baixa quando 5000 vppb NH₃ está presente.

[00130] Para resumir

- Foi assim surpreendentemente que quando a FTS é realizada sob condições onde os níveis de contaminante de N no gás de síntese estão acima 100 vppb, uma redução do nível de dopantes tais como Pd, Pt, Ru e Re no catalisador resulta na seletividade inferior de metano (ver as Tabelas de 1 a 11).

- Além disso, é conhecido na técnica que quando a FTS for realizada sob condições de nenhum contaminante de N no gás de síntese, o uso de nenhum dopante no catalisador resulta em baixa atividade inaceitável em comparação com as mesmas condições, mas com dopantes presentes no catalisador (ver a Tabela 1, os dados para 0 HCN). A partir das Tabelas de 1 a 4 (dados para 5000 ppb HCN ou NH₃), fica é claro que sob as condições onde os contaminantes de N estão presentes no gás de síntese, os níveis de dopantes de catalisador mais elevados não resultam em atividade mais elevada. Isto é surpreendente visto que é sabido

que quando o gás de síntese não contém nenhum contaminante de N, quanto mais elevado o nível dopante de catalisador, tanto mais elevada a atividade do catalisador.

- Outro resultado surpreendente foi que a atividade para os catalisadores não contendo nenhum dopante aumentou sob as condições de contaminação de N em comparação com nenhuma condição de contaminação de N (Tabelas de 1 a 4). Esta é uma inversão da tendência observada quando os dopantes de catalisador estão presentes, visto que fica claro a partir da Tabela 1 que com dopantes de catalisador a atividade diminui quando se muda de nenhum contaminante de N para a presença de contaminantes de N.

[00131] Do acima exposto, fica assim evidente que quando se trabalha sob as condições de contaminação de N com gás de síntese, níveis de dopante de catalisador mais baixos (incluindo nenhum dopante estando presente) podem ser utilizados, resultando em atividade aceitável (em comparação com os níveis de dopante de catalisador mais elevados, sob contaminação de N), e uma seletividade de CH₄ mais baixa (sabe-se que uma diminuição na seletividade CH₄ anda lado a lado com um aumento na seletividade de C₅₊) também é alcançada, resultando em processo mais eficiente. Visto que os dopantes de catalisador são caros, níveis mais baixos de dopante resultam em um catalisador menos dispendioso. Além disso, a tolerância de níveis significativos de contaminantes de N no gás de síntese significa que o processamento de gás de síntese dispendioso para livrar o gás de síntese de tais contaminantes pode ser evitado ou pelo menos reduzido.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenados de hidrocarbonetos, caracterizado pelo fato de que o processo inclui colocar em contato um gás de síntese compreendendo hidrogênio, monóxido de carbono e contaminantes contendo N selecionados do grupo consistindo de HCN, NH_3 , NO, $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$ onde R é um grupo orgânico e x é 1, 2 ou 3, com R sendo o mesmo ou diferente quando x for 2 ou 3, $\text{R}^1\text{-CN}$ onde R^1 é um grupo orgânico, e compostos heterocíclicos contendo pelo menos um átomo de nitrogênio como um membro de anel de um anel heterocíclico do composto heterocíclico, com os contaminantes contendo N constituindo, no total, pelo menos 100 vppb, mas menos do que 1000000 vppb do gás de síntese, em uma temperatura de pelo menos 180 °C e uma pressão de pelo menos 10 bar(a), com um catalisador de síntese Fischer-Tropsch suportado por particulado que compreende um suporte de catalisador, Co na forma cataliticamente ativa suportado no suporte de catalisador, e um dopante selecionado do grupo consistindo de platina (Pt), paládio (Pd), rutênio (Ru), rênio (Re) e uma mistura de dois ou mais destes em um nível de dopante expresso pela fórmula 1:

$$\frac{w}{0,024} + \frac{x}{0,0030} + \frac{y}{0,0025} + \frac{z}{0,1} = a$$

onde

w é expresso como g Ru/g Co, e $w < 0,019\text{g Ru/g Co}$;

x é expresso como g Pd/g Co;

y é expresso como g Pt/g Co;

z é expresso como g Re/g Co, $z < 0,005\text{g Re/g Co}$; e

$0 < a < 1$,

para obter hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenados de hidrocarbonetos, por meio da reação de síntese Fischer-Tropsch do hidrogênio com o monóxido de carbono.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador contém dopante suficiente de modo que $0,07 < a < 0,93$.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que

o catalisador contém apenas Ru como dopante.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador contém apenas Pd como dopante, com Pd suficiente estando presente de tal forma que $x < 0,0028 \text{ g Pd/g Co}$.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador contém apenas Pt como dopante, com Pd suficiente estando presente de tal forma que $y < 0,0023 \text{ g Pt/g Co}$.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador contém apenas Re como dopante.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o gás de síntese contém pelo menos 200 vppb, mas menos do que 100000 vppb contaminantes contendo N totais.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o gás de síntese é substancialmente livre de compostos contendo fósforo.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a reação de síntese Fischer-Tropsch ocorre em um reator Fischer-Tropsch de leito de pasta fluida, com produtos de cera sendo produzidos.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que inclui submeter os hidrocarbonetos, e, quando presentes, os oxigenados de hidrocarbonetos, ao hidroprocessamento, para assim convertê-los em combustíveis líquidos e/ou produtos químicos.

11. Uso de um catalisador de síntese Fischer-Tropsch suportado por particulado, caracterizado pelo fato de que compreende um suporte de catalisador, Co na forma cataliticamente ativa suportado no suporte de catalisador, e um dopante selecionado do grupo que consiste em platina (Pt), paládio (Pd), rutênio (Ru), rênio (Re) e uma mistura de dois ou mais destes em um nível de dopante expresso pela fórmula 1:

$$\frac{w}{0,024} + \frac{x}{0,0030} + \frac{y}{0,0025} + \frac{z}{0,1} = a$$

onde

w é expresso como g Ru/g Co, e $w < 0,019 \text{ g Ru/g Co}$;

x é expresso como g Pd/g Co;

y é expresso como g Pt/g Co;

z é expresso como g Re/g Co, $z < 0,005 \text{ g Re/g Co}$; e

$0 < a < 1$,

em um processo para a produção de hidrocarbonetos e, opcionalmente, oxigenados de hidrocarbonetos, cujo processo inclui o contato de um gás de síntese que compreende hidrogênio, monóxido de carbono, e contaminantes contendo N selecionados do grupo consistindo de HCN, NH_3 , NO, $\text{R}_x\text{NH}_{3-x}$ onde R é um grupo orgânico e que x é 1, 2 ou 3, com R sendo o mesmo ou diferente quando x for 2 ou 3, e $\text{R}^1\text{-CN}$ onde R^1 é um grupo orgânico, e compostos heterocíclicos contendo pelo menos um átomo de nitrogênio como um membro de anel de um anel heterocíclico do composto heterocíclico, com os contaminantes contendo N constituindo, no total, pelo menos 100 vppb mas menos do que 1000000 vppb do gás de síntese, em uma temperatura de pelo menos 180 °C e uma pressão de pelo menos 10 bar(a), com o catalisador, para obter hidrocarbonetos por meio da reação de síntese Fischer-Tropsch do hidrogênio com o monóxido de carbono, o catalisador de síntese Fischer-Tropsch sendo usado no processo para reduzir a seletividade do metano na reação de síntese de Fischer-Tropsch.