



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

## CARTA PATENTE N.º PI 0501434-4

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0501434-4

(22) Data do Depósito : 26/04/2005

(43) Data da Publicação do Pedido : 06/12/2005

(51) Classificação Internacional : B01J 37/02; B01J 23/75; B01J 23/76; C07C 1/04

(30) Prioridade Unionista : 26/04/2004 US 60/565468

(54) Título : PROCESSO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH A BASE DE COBALTO, CATALISADOR DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH A BASE DE COBALTO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO DE HIDROCARBONETO DE FISCHER-TROPSCH, PRODUTO DE HIDROCARBONETO DE FISCHER-TROPSCH, PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO DE FISCHER-TROPSCH MELHORADO, E, PRODUTO DE FISCHER-TROPSCH MELHORADO

(73) Titular : SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED, Companhia Sul-Africana. Endereço: 1 Sturdee Avenue, Rosebank 2196, Johannesburg, África do Sul (ZA).

(72) Inventor : Peter Jacobus Van Berge, Cientista. Endereço: 4 Keiskamma Avenue, Vaalpark, 9573 Sasolburg, África do Sul. Cidadania: Sul Africana.; SEAN BARRADAS, Cientista. Endereço: Jonmar Semo Estate, 9585 Parys, África do Sul. Cidadania: Sul Africana.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 26/04/2005, observadas as condições legais.

Expedida em : 2 de Setembro de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira  
Diretor de Patentes



“PROCESSO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH A BASE DE COBALTO, CATALISADOR DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH A BASE DE COBALTO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO DE HIDROCARBONETO DE FISCHER-TROPSCH, PRODUTO DE HIDROCARBONETO DE FISCHER-TROPSCH, PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO DE FISCHER-TROPSCH MELHORADO, E, PRODUTO DE FISCHER-TROPSCH MELHORADO”

**[0001]** Esta invenção refere-se a catalisadores. Ela se refere, particularmente, a um processo para preparar um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto, quando preparado pelo processo.

**[0002]** Quando um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch que foi produzido de um suporte de catalisador pré-conformado, que é parcialmente solúvel em uma solução aquosa ácida ou neutra, por meio de uma impregnação em fase em suspensão aquosa de cobalto como um componente catalisador ativo sobre o suporte de catalisador, secagem do suporte impregnado, calcinação do suporte impregnado seco para obter um precursor de catalisador, e redução do precursor de catalisador para obter um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch, é usado para a síntese de Fischer-Tropsch em uma coluna de bolhas em três fases, contaminação do produto de cera produzido durante a síntese de Fischer-Tropsch com material particulado ultrafino enriquecido em cobalto, é experimentada. O produto de cera é definido como o produto hidrocarboneto que é um líquido nas condições de síntese de Fischer-Tropsch aplicadas, e que é retirado como tal do reator. Acredita-se que esta contaminação de produto de cera é um resultado de um ou de ambos os seguintes mecanismos:

- Dissolução do suporte durante a etapa de impregnação de base aquosa pode resultar em precipitação e revestimento do material de suporte volumoso com uma camada amorfa fisicamente unida sobre a qual cobalto irá depositar durante a conclusão da etapa de impregnação. A presença desta camada fisicamente unida contribui para uma ancoragem insuficiente dos cristalitos de cobalto ativos da síntese de Fischer-Tropsch e facilita a eventual expulsão e

lavagem de material particulado ultra fino rico em cobalto do catalisador poroso durante a síntese de Fischer-Tropsch prolongada em um reator de coluna de bolhas em três fases.

- O catalisador de síntese de Fischer-Tropsch é susceptível a um ataque hidrotérmico que é inerente para as condições de síntese realísticas, isto é conversões de gás de síntese em excesso de 50% em operação de pressão média onde o gás de síntese não é indevidamente diluído. Um ataque hidrotérmico com sucesso sobre o material de suporte exposto (e não protegido) irá resultar em contaminação do produto de cera produzido com um material particulado rico em cobalto ultrafino.

**[0003]** EP 1058580 e WO 02/07883 ensinam o tratamento de suporte de catalisador pré-conformado com um componente modificador, para obter um suporte de catalisador modificado que é menos solúvel em soluções aquosas neutras e ácidas. Um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch é então formado a partir do suporte de catalisador modificado, por meio de uma impregnação em fase de suspensão aquosa de um componente de catalisador ativo como cobalto (Co) sobre o suporte de catalisador modificado, secando o suporte impregnado, seguido por calcinação do mesmo para obter um precursor de catalisador, e a seguir reduzindo o precursor de catalisador. Quando o catalisador resultante é usado para a produção de cera em uma reação de síntese de Fischer-Tropsch de coluna de bolhas em três fases, a produção sustentada de produto de cera límpido, isto é, um produto de cera substancialmente isento de material particulado ultrafino, isto é, sub-micrônico, enriquecido em cobalto, é possível.

**[0004]** Apesar dos catalisadores de síntese de Fischer-Tropsch obtidos por estes processos darem bons resultados, sua fabricação assim envolver precisar adicionar um componente modificador de suporte para os suportes de catalisador pré-conformados antes da impregnação do mesmo. Assim, é um objeto desta invenção produzir um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch com o qual a produção sustentada de produto de cera límpido (isto é, produto de cera contendo menos que 50 ppm em massa de cobalto total) em uma síntese de Fischer-Tropsch de coluna

de bolhas em três fases é possível, mas que não requer a adição de um componente de modificação imediatamente após a produção do suporte pré-conformado do qual o catalisador de síntese de Fischer-Tropsch é formado.

**[0005]** Assim, de acordo com um primeiro aspecto da invenção, provê-se um processo para preparar um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto, cujo processo inclui introduzir um precursor de componente modificador solúvel de fórmula  $Mc(OR)_x$ , onde  $Mc$  é um componente modificador selecionado dentre o grupo consistindo de Si, Ti, Cu, Zn, Zr, Mn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Ti, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, W ou La, R é um grupo alquila ou acila, e  $x$  é um inteiro tendo um valor de 1 a 5, sobre e/ou dentro de um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto compreendendo um suporte de catalisador pré-conformado, poroso, suportando cobalto em uma forma oxidada, em que o suporte do catalisador é selecionado de  $Al_2O_3$ , titânia, magnésia, sílica-alumina e óxido de zinco, de modo a obter um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto modificado; e reduzir o precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto modificado para obter um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto.

**[0006]** Particularmente, a introdução do precursor de componente modificador sobre e/ou dentro do precursor de catalisador pode ser realizada por impregnação como uma fase de suspensão ou impregnação de umidade incipiente, ou por deposição em fase de vapor química.

**[0007]** O precursor de componente modificador é então solúvel em um solvente não aquoso adequado, tal como um solvente orgânico.

**[0008]** A invenção se estende a um catalisador de Fischer-Tropsch quando produzido pelo processo do primeiro aspecto da invenção.

**[0009]** O suporte de catalisador pré-conformado poroso pode, particularmente, estar em forma particulada. Em princípio, pode ser qualquer alumina ( $Al_2O_3$ ), titânia ( $TiO_2$ ), magnésia ( $MgO$ ), sílica-alumina ou óxido de zinco ( $ZnO$ ) pré-conformada comercialmente disponível.

**[0010]** O suporte preferivelmente tem um diâmetro de poro médio entre 8 e 50

nanômetros, mais preferivelmente entre 10 e 15 nanômetros. O volume de poro de suporte pode estar entre 0,1 e 1 ml/g, preferivelmente entre 0,3 e 0,9 ml/g. O tamanho de partícula médio pode estar entre 1 e 500 micrômetros, preferivelmente entre 10 e 250 micrômetros, a inda mais particularmente entre 45 e 200 micrômetros.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é preferido como o suporte, e a invenção é ainda descrita abaixo com referência o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como o suporte.

**[0011]** Quando o suporte de catalisador pré-conformado é  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ele pode, em princípio, ser qualquer suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apropriado. Por exemplo, o suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser obtível sob a marca registrada Puralox SCCa 2/150 de SASOL Germany GmbH. Puralox SCCa 2/150 (marca registrada) é um suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  secado por pulverização, consistindo de uma mistura de gama ou delta  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**[0012]** A um suporte de catalisador pré-conformado poroso, como acima mencionado, é assim adicionado o cobalto em uma forma oxidada, assim para formar o precursor de catalisador. Por exemplo, o suporte de catalisador pode ser impregnado, por exemplo, por meio de suspensão aquosa ou impregnação com umidade incipiente, com um precursor do cobalto, e a seguir calcinado de modo a oxidar o precursor do cobalto, e assim produzir o precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto.

**[0013]** O suporte, antes desta impregnação, é preferivelmente um suporte não tratado. Em outras palavras, o suporte preferivelmente não foi pré-tratado antes de seu uso na produção do precursor de catalisador, de modo a adicionar um componente modificador ao mesmo de modo a suprimir sua susceptibilidade ao ataque hidrotérmico durante a síntese de Fischer-Tropsch envolvendo o uso do catalisador e/ou para prover proteção contra a dissolução do suporte durante uma etapa de preparação de catalisador de impregnação em fase aquosa.

**[0014]** O ataque hidrotérmico é definido como a sinterização do suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante a síntese de Fischer-Tropsch devido à exposição a temperatura elevada e água. A sinterização pode ocorrer como proposto em um modelo postulado por M.F.L. Johnson em Journal of Catalysis, 123 (1990), página 245-259. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usado para o modelo estava na forma de agregados de partículas de forma

não determinada. Por exemplo, as partículas individuais foram consideradas como sendo esferas equivalentes com diâmetros entre 5 e 14 nm para faixas de área de superfície entre 120 m<sup>2</sup>/g e 283 m<sup>2</sup>/g. A fim de que estes agregados tenham resistência mecânica, não somente devem as partículas individuais estarem em contato entre si, mas as partículas devem ser quimicamente ligadas por meio de ligações Al-O-Al, em uma rede tri-dimensional. Foi sugerido por Johnson que as partículas crescem, isto é, cristalizam, por eliminação sucessiva de água de dois grupos hidroxila na superfície residindo em partículas adjacentes, próximas de uma área de contato. Isto irá resultar em novas ligações Al-O-Al se formando, e levando mais grupos hidroxila a fixarem juntas com uma possibilidade de um maior número destas condensações. Estas condensações consecutivas resultam em um aumento dos poros. Com tempo, partículas menores formam partículas maiores. A água desempenha um papel importante na aceleração da sinterização hidrotérmica do suporte. A água mantém a concentração do grupo hidroxila sobre a superfície do suporte, assim aumentando a possibilidade de eliminação de dois grupos hidroxila adjacentes e a sinterização.

**[0015]** Foi demonstrado em M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, e H. Al-Zaid em Preparation of Catalysts V. G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange e B. Delmon (ed.), Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, pag. 155-163, que o alargamento dos poros é observado para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma temperatura de 150°C na presença de água. Também, nestas experiências, um ciclo de hidroxilação-desidroxilação foi proposto, que causa, como se acredita, maiores partículas que são compactadas de modo solto. Isto pode resultar em uma coesão fraca entre as partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e uma perda na resistência mecânica.

**[0016]** Foi assim verificado de modo surpreendente que, por modificação do precursor de catalisador com um componente modificador, de acordo com a invenção, um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch de sucesso, isto é, obtém-se um catalisador que não produz material particulado ultrafino rico em cobalto em um grau significativo (isto é, mais do que 50 ppm massa de cobalto total no produto de cera) durante a síntese de Fischer-Tropsch em um reator de coluna de bolhas em

suspensão.

**[0017]** De modo surpreendente, foi agora verificado que a modificação de um precursor de catalisador, como preparado em um material de suporte pré-conformado que é solúvel em soluções aquosas neutras e ácidas, é suficiente para produzir um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch em fase em suspensão que irá assegurar a produção de produto de cera isento de cobalto (isto é com menos de 50 ppm em massa) durante a síntese prolongada em um reator de fase em suspensão. A modificação de um precursor de catalisador de cobalto, que foi preparado usando um material de suporte não modificado ou pré-conformado de catalisador puro, demonstrou que o catalisador de síntese de Fischer-Tropsch em fase em suspensão de cobalto não produz particulados ultrafinos, ricos em cobalto, durante a síntese de Fischer-Tropsch em um reator de coluna de bolhas em suspensão. Isto provê um fundamento para a hipótese de que o mecanismo de ataque hidrotérmico durante a síntese de Fischer-Tropsch em fase em suspensão em condições realísticas é predominantemente responsável pela formação de contaminação de particulados ricos em cobalto, ultrafinos (isto é,  $< 1 \mu\text{m}$ ) do produto de cera. Se a formação de particulados ultrafinos durante a síntese de Fischer-Tropsch em fase em suspensão prolongada for predominantemente causada pelo mecanismo de ataque hidrotérmico, esta contaminação do produto de cera irá somente ser enriquecida com cobalto durante o estágio inicial de degradação de catalisador. A razão para isto é que este ataque é visado na superfície do catalisador.

**[0018]** Em uma forma de realização da invenção, o precursor de componente modificador pode, particularmente, ser um precursor de componente modificador à base de silício, por exemplo, um composto de silício orgânico ou agente, de modo que o componente modificador é silício (Si). O composto de silício orgânico pode ser tetra-etóxi silano ("TEOS") ou tetra-metóxi silano ("TMOS").

**[0019]** Quando um precursor de componente modificador à base de silício é usado, ele pode então ser usado em uma quantidade tal que o nível de silício no precursor de componente modificado resultante é pelo menos 0,06 átomos de Si, por

nanômetro quadrado, do precursor de catalisador, preferivelmente pelo menos 0,13 átomos de Si por nanômetro quadrado do precursor de catalisador, e mais preferivelmente pelo menos 0,26 átomos de Si por nanômetro quadrado do precursor de catalisador.

**[0020]** A cobertura de superfície de silício selecionada deve também não resultar em um parâmetro estrutural indesejado do catalisador recentemente reduzido, como descrito em US 6 462 098. O raio de poro médio (expresso em m) de catalisador recentemente reduzido deve permanecer maior do que  $((L_{\min})^2\theta\phi) \times 10^{-19}$  (Equação 1) e menor do que  $((L_{\max})^2\theta\phi) \times 10^{-18}$  (Equação 2), onde:

$L_{\min}$  é o tamanho de partícula mínimo do precursor de catalisador modificado por silício, expresso em m;

$L_{\max}$  é o tamanho de partícula máximo do precursor de catalisador modificado por silício, expresso em m;

$\theta$  é a massa específica de sítio ativa, expressa em termos do número de átomos na superfície de cobalto metálico por  $m^2$  de área de superfície de catalisador recentemente reduzido, e

$\phi$  é a fração de vazio de partícula do catalisador recentemente reduzido.

**[0021]** O composto de silício orgânico ou agente pode ser dissolvido em um solvente de impregnação, que é tipicamente um solvente orgânico capaz de dissolver o composto de silício, como etanol, acetona ou propanol. O precursor de catalisador pode ser misturado com a solução resultante para formar uma mistura de tratamento. A mistura de tratamento pode ser mantida em uma temperatura elevada durante um período de tempo para impregnar o agente de modificação em e/ou sobre o precursor de catalisador. A temperatura elevada pode estar em ou próxima do ponto de ebulição do solvente de impregnação. A impregnação pode ser efetuada em pressão atmosférica, e o período de tempo pela qual a impregnação é efetuada pode ser de 1 minuto a 20 horas, preferivelmente de 1 min a 5 horas. O solvente em excesso ou solução pode ser então removido. A remoção do solvente ou solução em excesso pode ser efetuada sob um vácuo de 0,01 a 1 bar (pressão absoluta, a seguir indicada por (a)), mais preferivelmente 0,01 a 0,1 bar (a), e a uma

temperatura igual ao ponto de ebulição do solvente, por exemplo, usando equipamento de secador conhecido, equipado com um dispositivo de misturação, e do qual a temperatura da camisa é assim maior do que o ponto de ebulição do solvente.

**[0022]** O precursor de catalisador assim compreende óxido de cobalto suportado sobre o suporte do catalisador.

**[0023]** Para obter o precursor de catalisador, uma única etapa de processo compreendendo a impregnação do suporte com um precursor de cobalto (que é preferivelmente nitrato de cobalto,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e calcinação do suporte impregnado, pode ser suficiente para obter uma carga de cobalto desejada do suporte; no entanto, o precursor calcinado pode, se necessário, obter uma carga de cobalto desejada, por exemplo ótima, a ser submetida a pelo menos uma outra etapa de processo, por exemplo uma segunda etapa de processo, compreendendo a impregnação do suporte por tratamento do precursor de catalisador a partir da primeira ou inicial etapa de processo com cobalto ou um precursor do mesmo de modo que outra impregnação do precursor de catalisador com cobalto ou seu precursor, ocorre, seguido por calcinação do precursor de catalisador impregnado. Este precursor de catalisador será então tratado com o componente modificador, como acima descrito.

**[0024]** Em uma forma de realização da invenção, a primeira e a segunda etapas de processo podem ser realizadas por impregnação em fase em suspensão, como descrito em US 6 455 462.

**[0025]** Assim, em cada uma das etapas de processo, a impregnação em suspensão do suporte com o precursor de cobalto é inicialmente efetuada em uma temperatura entre 60°C e 95°C, com a aplicação gradual de vácuo, até um estado de umidade incipiente ser alcançado para o suporte; a seguir, um vácuo máximo de < 20 kPa(a) é aplicado enquanto assegurando que a temperatura não caia abaixo de 60°C, até uma perda em ignição que é menor do que 90% da perda no valor de ignição em umidade incipiente ter sido alcançada, a seguir o suporte secado impregnado é calcinado.

**[0026]** Durante uma ou ambas as etapas de processo, um dopante capaz de melhorar a redutibilidade do cobalto, ou um precursor deste dopante, pode ser adicionado. Assim, um sal precursor solúvel em água de paládio (Pd) ou platina (Pt) pode ser adicionado. O paládio ou platina assim atua como um dopante capaz de melhorar a redutibilidade do cobalto. A proporção em massa do metal paládio ou platina para o metal cobalto pode ser de 0,01: 100 a 0,3:100.

**[0027]** Em outra forma de realização da invenção, a primeira e a segunda etapas do processo podem ser realizadas por impregnação de umidade incipiente, como descrito no exemplo 65 de US 5733839. Assim, em cada etapa de processo, o suporte de catalisador pré-conformado é submetido a uma impregnação de umidade incipiente de uma solução do componente de catalisador ativo ou seu precursor, que é igual ao volume de poro do suporte de catalisador pré-conformado, seguido por calcinação do suporte impregnado sem secagem para produzir o precursor de catalisador.

**[0028]** De acordo com um segundo aspecto da invenção, provê-se um processo para produzir um produto hidrocarboneto de Fischer-Tropsch, cujo processo inclui submeter o gás de síntese compreendendo H<sub>2</sub> e CO a reação de Fischer-Tropsch em um processo de síntese de hidrocarboneto em suspensão, na presença de um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto de acordo com o primeiro aspecto da invenção, assim produzindo o produto hidrocarboneto de Fischer-Tropsch.

**[0029]** A invenção também se estende a um produto hidrocarboneto de Fischer-Tropsch quando produzido pelo processo do segundo aspecto da invenção.

**[0030]** De acordo com um terceiro aspecto da invenção, provê-se um processo para produzir um produto de Fischer-Tropsch melhorado, cujo processo compreende submeter o gás de síntese compreendendo H<sub>2</sub> e CO a reação de Fischer-Tropsch, em um processo de síntese de hidrocarboneto em suspensão, na presença de um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto de acordo com o primeiro aspecto da invenção, assim produzindo um produto hidrocarboneto de Fischer-Tropsch, e submetendo pelo menos uma porção do produto hidrocarboneto

de Fischer-Tropsch a um tratamento de hidroprocessamento para produzir o produto de Fischer-Tropsch melhorado.

**[0031]** A invenção ainda se refere a um produto de Fischer-Tropsch melhorado quando produzido pelo processo do terceiro aspecto da invenção.

**[0032]** Os hidrocarbonetos Fischer-Tropsch podem ser assim melhorados em produtos mais valiosos, ao submeter todo ou uma porção do produto hidrocarboneto ao tratamento de hidroprocessamento, que pode incluir o fracionamento e/ou conversão. Por “tratamento de hidroprocessamento”, significa-se uma ou mais operações em que a estrutura molecular de pelo menos uma porção do hidrocarboneto é mudada, e inclui tanto o processamento não catalítico (por exemplo craqueamento de vapor) como o processamento catalítico (por exemplo craqueamento catalítico) em que uma fração é contatada com um catalisador apropriado. Se hidrogênio estiver presente como um reagente, estas etapas de processo são tipicamente referidas como uma hidroconversão e incluem, por exemplo, hidroisomerização, hidrocraqueamento, hidro-remoção de cera, hidro-refino, e hidrotreatamento, todos conduzidos em condições bem conhecidas na literatura para a hidroconversão de alimentações de hidrocarbonetos, incluindo alimentações de hidrocarbonetos ricos em parafinas. Os exemplos ilustrativos mas não limitativos de produtos mais valiosos formados por esta conversão incluem um ou mais óleos crus sintéticos, combustível líquido, olefinas, solventes, óleos lubrificantes, industriais ou medicinais, hidrocarbonetos cerosos, compostos hidrocarboneto contendo oxigênio e nitrogênio, e outros. “Combustível líquido” inclui um ou mais dentre gasolina motor, combustível diesel, combustível de jatos, e querosene, enquanto “óleo lubrificante” inclui, por exemplo, automotivos, jatos, turbinas, e fluidos de transferência de metal, e outros.

**[0033]** A invenção será agora descrita a título de exemplo não limitativo e com referência aos desenhos anexos, em que:

**[0034]** A figura 1 é um gráfico do teor de cobalto de produto de cera filtrada secundário contra dias em linha, para um produto de cera produzido em uma escala de planta piloto, e

**[0035]** A figura 2 é um gráfico de massa específicas no estado sólido de água decantada após a interação de catalisadores de cobalto suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada por sílica com água a  $200^\circ\text{C}$  e 15,5 bar (manométrico) como uma função de tempo.

**Exemplo 1**

**Preparação de precursor de catalisador A (precursor de catalisador comparativo)**

**[0036]** Um precursor de catalisador de cobalto suportado foi preparado em um suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, ou seja, um suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Puralex SCCa 2/150 (marca registrada) secado por pulverização (volume de poro = 0,48 ml/g) na forma de partículas esféricas, obtiníveis de Sasol Germany GmbH de Ueberseering 40, 22297, Hamburg, Alemanha. Uma solução de 17,4 kg de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 9,6 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  e 11 kg de água destilada, foi misturada com 20,0 kg de suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, por adição do suporte à solução. Em uma primeira etapa de impregnação, a suspensão foi adicionada a um secador a vácuo cônico e misturada continuamente. A temperatura desta suspensão foi aumentada a  $60^\circ\text{C}$  após o que um vácuo de 20 kPa (a) foi aplicado. Durante as primeiras 3 horas do estágio de secagem, que começou uma vez que o vácuo de 20 kPa(a) foi aplicado, a temperatura foi aumentada lentamente e alcançou  $95^\circ\text{C}$  após 3 h. A seguir, em um estágio de secagem subsequente, a secagem foi realizada mais agressivamente, isto é, a pressão foi diminuída a 7 kPa (a). A etapa de secagem foi terminada após 7 h, e o suporte impregnado secado resultante foi imediatamente carregado em um calcinador de leito fluidizado. A carga levou cerca de 1 a 2 min, e a temperatura permaneceu em seu ponto de solidificação de cerca de  $75^\circ\text{C}$ . A taxa de alimentação de ar foi mantida a 23 kg/h (velocidade espacial = 1,02 m<sup>3</sup>n ar/kg  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{h}$ ). A temperatura do leito fluidizado foi aumentada a uma taxa de  $0,4^\circ\text{C}/\text{min}$  a uma temperatura máxima de  $250^\circ\text{C}$ . A temperatura foi mantida a  $250^\circ\text{C}$  durante 6 horas. Para obter um catalisador com uma carga de cobalto de 30 g Co/100 g suporte, uma segunda etapa de impregnação foi realizada. Uma solução de 9,4 kg de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15,7 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  e 15,1 kg de água destilada foi misturada com 20,0 kg do precursor de catalisador da primeira impregnação e

calcinação, por adição do precursor de catalisador à solução. A temperatura desta suspensão foi aumentada a 60°C após o que um vácuo de 20 kPa (a) foi aplicado. Durante as primeiras 3 horas do estágio de secagem, que começou uma vez que o vácuo de 20 kPa(a) tinha sido aplicado, a temperatura foi aumentada lentamente e alcançou 95°C após 3 h. A seguir, em um estágio de secagem subsequente, a secagem foi realizada mais agressivamente, isto é, a pressão foi diminuída a 7 kPa (a). A etapa de secagem foi terminada após 7 h, e o suporte impregnado secado resultante foi carregado imediatamente em um calcinador de leito fluidizado. A carga levou cerca de 1 a 2 min, e a temperatura permaneceu em seu ponto de solidificação de cerca de 75°C. A taxa de alimentação de ar foi mantida a 23 kg/h (velocidade espacial = 1,95 m<sup>3</sup>n ar/kg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/h). A temperatura do leito fluidizado foi aumentada a uma taxa de 0,4°C/ min a uma temperatura máxima de 250°C. A temperatura foi mantida a 250°C durante 6 horas para obter um precursor de catalisador.

**Exemplo 2**

**Preparação do precursor de catalisador modificado B**

[0037] Um precursor de catalisador de cobalto foi preparado de um modo similar ao precursor de catalisador A, e subsequentemente modificado com sílica, para obter um precursor de catalisador modificado B. Um processo de impregnação foi usado para obter a modificação. Assim, silício, na forma de TEOS (tetra etoxi silano, 2,5 kg) como precursor, foi adicionado a 20 L etanol a 60°C. Etanol foi assim usado como um solvente de impregnação. 20 kg de precursor de catalisador A do exemplo 1 foi adicionada a esta solução, que foi então mantida a 50°C – 75°C durante 1 h. Subsequentemente, o solvente foi removido sob vácuo a 0,03 – 0,2 bar (a) com uma temperatura de camisa do equipamento secador de 95°C. A etapa de secagem foi terminada após 2h, e o suporte impregnado secado resultante foi carregado imediatamente em um calcinador de leito fluidizado. A carga levou cerca de 1 a 2 min, e a temperatura permaneceu em seu ponto de solidificação de cerca de 75°C. A temperatura do leito fluidizado foi aumentada a uma taxa de 0,4°C/ min a uma temperatura máxima de 250°C. O material secado e impregnado foi calcinado em ar

a 250°C durante 6 h no calcinador de leito fluidizado em uma velocidade espacial de  $0,9 \text{ m}^3_{\text{n}} \text{ ar/ kg}$  de precursor de catalisador / h para obter um precursor de catalisador modificado, isto é precursor de catalisador modificado B. O teor de silício foi analisado como 0,8 átomos de Si /nm<sup>2</sup> de precursor de catalisador.

### Exemplo 3

#### Síntese de Fischer-Tropsch em fase em suspensão laboratorial

**[0038]** Os precursores de catalisador de cobalto (modificados ou não modificados) foram reduzidos antes da síntese de Fischer-Tropsch em um reator tubular em uma velocidade espacial de hidrogênio de  $200 \text{ ml}_n \text{ hidrogênio / g}$  catalisador/ h e pressão atmosférica. A temperatura foi aumentada a 425°C a 1°C/min, após o que as condições isotérmicas foram mantidas durante 16 horas. O catalisador comparativo A foi assim obtido do precursor de catalisador A, enquanto o catalisador B foi assim obtido de um precursor de catalisador modificado B.

**[0039]** Entre 10 e 30 g de catalisador reduzido resultante, na faixa entre 38 µm a 150 µm, foram colocados em suspensão em 300 ml de cera em fusão e carregados em um CSTR com um volume interno de 500 ml. A alimentação de gás consistia de hidrogênio e monóxido de carbono em uma relação molar H<sub>2</sub>/CO de 1,5/1 a 2,3/1. Este reator foi eletricamente aquecido e velocidades de agitador suficientemente elevadas foram empregadas de modo a eliminar quaisquer limitações de transferência de massa gás-líquido. O fluxo de alimentação foi controlado por meio de controladores de fluxo de massa Brooks, e velocidades espaciais na faixa de 2 e  $4 \text{ m}^3_{\text{n}}/ \text{kg}_{\text{cat}}\text{hora}$  foram usadas. As análises de GC dos gases permanentes, assim como dos hidrocarbonetos de topo voláteis foram usados a fim de caracterizar os espectros de produtos.

**[0040]** Os ciclos de teste de laboratório foram completados sob condições de síntese de Fischer-Tropsch realísticas:

Temperatura do reator :	220°C
Pressão do reator:	20 bar
Conversão % (H <sub>2</sub> + CO)	50-70 %
Composição de gás de alimentação	

H<sub>2</sub>: cerca de 50 vol%  
 CO: cerca de 25 vol%  
 Equilíbrio: Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e/ou CO<sub>2</sub>

Tendo aplicado uma equação cinética Fischer-Tropsch com base em cobalto relatada, como:

$$R_{FT} = (k_{FT} P_{H_2} P_{CO}) / (1 + K P_{CO})^2$$

o fator pré-exponencial derivado de Arrhenius de  $k_{FT}$  foi estimado para cada um dos ciclos relatados. Por definição da atividade Fischer-Tropsch intrínseca relativa como (fator pré-exponencial de catalisador X após teste de redução) / (fator pré-exponencial de catalisador A), onde X é catalisador A ou B, as atividades de Fischer-Tropsch intrínsecas dos catalisadores de cobalto puderam ser comparadas. A atividade Fischer-Tropsch intrínseca relativa inicial é determinada após 15 horas em linha, como dado na tabela 1. É evidente que a modificação do precursor de catalisador não tem uma influência significativa sobre as características de Fischer-Tropsch intrínsecas quando comparadas com o catalisador de cobalto suportado não tratado, catalisador A.

Tabela 1 – Comparação do desempenho de síntese de Fischer-Tropsch CSTR de laboratório entre catalisadores preparados em catalisador de cobalto não tratado (catalisador A) e modificado por sílica (catalisador B)

Número do Ciclo	233\$	193(SR3)
	Catalisador A	Catalisador B
Condições de síntese		
Massa catalisador calcinado	20,6	12,5
Temp. reator (°C)	221,0	220,2
Pressão do reator (bar)	20,0	20,9
Tempo na corrente (h)	15,0	15,0
Composição de gás de alimentação:		
H <sub>2</sub> (% vol)	52,2	51,6
CO (% vol)	26,4	26,4

(Equilíbrio = Ar, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> )		
Gás de síntese (H <sub>2</sub> + CO) velocidade espacial (m <sup>3</sup> /kg cat.h)	3,0	3,8
Pressões parciais do reator (bar)		
H <sub>2</sub>	4,5	5,0
CO	2,5	2,9
H <sub>2</sub> O	4,8	4,7
CO <sub>2</sub>	0,3	0,3
Desempenho da síntese		
Conversão: (% gás de síntese)	68,3	65,7
Fator de atividade Fischer-Tropsch específica, intrínseca relativa	1,0	1,2
% átomo CH <sub>4</sub> seletividade	4,3	6,7
%CO de quantidade total de CO convertido em CO <sub>2</sub>	3,3	1,5

**Exemplo 4****Testes de síntese de Fischer-Tropsch de planta piloto**

**[0041]** Durante o ciclo de teste confidencial de síntese de Fischer-Tropsch de planta piloto, usando 5 kg do catalisador A em um reator de coluna de bolhas de 11 m de altura com um reciclo externo, o produto de cera filtrado secundário se tornou cinza após cerca de 10 dias em linha e o teor de cobalto aumentou para 350 ppm em massa após 25 dias em linha, como mostrado na figura 1. O produto de cera filtrado secundário é definido como o produto de cera produzido no ciclo de teste de síntese de Fischer-Tropsch e que foi submetido a uma etapa de separação de sólidos primária, e a seguir a filtração *ex situ* secundária através de um papel de filtro Whatmans 42 (marca registrada).

**[0042]** O ciclo de teste foi realizado sob condições de síntese de Fischer-Tropsch realísticas:

Temperatura do reator	230°C
Pressão do reator	20 bar
Conversão % (H <sub>2</sub> + conversão)	50-80%



$\text{Al}_2\text{O}_3$  do catalisador por formação de ligações Si-O-Al. Após a decomposição dos grupos orgânicos do precursor de silício, uma monocamada de sílica pode cobrir a superfície do catalisador. A sílica pode evitar a sinterização do suporte devido ao bloqueio de “sítios” em que a sinterização pode ser iniciada. A presença de sílica sobre a superfície também pode evitar a transformação do suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que consiste de  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\delta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o suporte de escolha usado nesta invenção, em  $\delta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A transformação pode ocorrer devido à sinterização e uma perda de área de superfície. A transformação corresponde a uma melhor ordenação dos íons alumínio em uma fase mais cristalina, isto é, a fase de  $\delta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , devido a movimentos difusionais dos átomos associados com o fenômeno de sinterização, como descrito em P. Burtin, J.P. Brunella, M. Pijolat, e M. Soustelle em *Applied Catalysis*, 34 (1987), na página 225). A sílica pode assim evitar a cristalização / transformação do suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e evitar a geração de particulados ultrafinos.

**[0048]** Trabalho experimental adicional foi realizado em suporte a esta hipótese, como especificado no exemplo 5.

#### Exemplo 5

**[0049]** Um suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro e um suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada por sílica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (preparado como descrito no exemplo 1 de EP 1058580) foram adicionados a água a 20°C e 60°C, respectivamente, e agitados durante 6 horas. As análises químicas da solução após filtração através de um filtro 0,22  $\mu\text{m}$  Millipore (marca registrada) mostraram que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tinha dissolvido, mas somente em uma extensão pequena. Uma experiência similar foi realizada em catalisadores de cobalto preparados a partir destes suportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificado com sílica. Estes catalisadores de cobalto foram preparados como descrito no exemplo 1 de US 6455462. Não foi encontrada diferença significativa nos níveis de alumínio e cobalto permanecendo nos catalisadores. 99,91% e 99,98%, respectivamente, do alumínio permaneceram em ambos os catalisadores e 99,44% e 99,38%, respectivamente, de cobalto permaneceram em ambos os catalisadores.

**[0050]** As experiências foram então realizadas em catalisadores A e B a 200°C

em vasos de autoclave, e amostras das soluções foram tomadas após 2, 4 e 6 horas. Este teste foi realizado em um esforço para simular as condições de síntese de Fischer-Tropsch, apesar das amostras serem drenadas em água e uma fase de água separada não estar presente em condições de Fischer-Tropsch realísticas.

**[0051]** As soluções não puderam ser filtradas devido à natureza extremamente fina de partículas que bloqueiam o papel de filtro de 0,22  $\mu\text{m}$  Millipore (marca registrada). As massas específicas em suspensão das soluções de 2, 4 e 6 horas são dadas na tabela 2.

**Tabela 2 – Análises químicas de soluções após interação com catalisadores A e B a 200°C.**

Amostra	Massa específica da suspensão (mg/ml)		
	2 horas	4 horas	6 horas
catalisador A	115,2	-	238,2
catalisador B	12,8	21,6	37,6

A tabela 2 é visualmente ilustrada na figura 2.

**[0052]** Na figura 2, é evidente que a modificação por sílica do suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem um impacto significante sobre a capacidade do catalisador de cobalto suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificado por sílica suportar o ataque de vapor/ água superaquecidos. Esta experiência foi um teste severo sobre os catalisadores, isto é, 200°C, e uma pressão parcial de água de 16,2 bar(a), e deve ser considerado como um teste acelerado.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto, o qual inclui introduzir um precursor de componente modificador solúvel de fórmula  $\text{Si}(\text{OR})_x$ , em que R é um grupo alquila ou acila, e x é um inteiro tendo um valor de 1 a 5, sobre e/ou dentro de um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto compreendendo um suporte de catalisador pré-conformado poroso, suportando cobalto em uma forma oxidada, em que o suporte de catalisador é selecionado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e sílica-alumina, de modo a obter um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto modificado; e

reduzir o precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto modificado para obter um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto, caracterizado pelo fato de que a quantidade de precursor de silício que é usada é tal que o raio de poro médio (expresso em m) do catalisador recentemente reduzido permanece maior do que maior do que  $((L_{\text{min}})^2\theta\phi) \times 10^{-19}$  (equação 1) e menor do que  $((L_{\text{max}})^2\theta\phi) \times 10^{-18}$  (Equação 2), onde:

$L_{\text{min}}$  é o tamanho de partícula mínimo do precursor de catalisador modificado por silício, expresso em m;

$L_{\text{max}}$  é o tamanho de partícula máximo do precursor de catalisador modificado por silício, expresso em m;

$\theta$  é a massa específica de sítio ativa, expressa em termos do número de átomos na superfície de cobalto metálico por  $\text{m}^2$  de área de superfície de catalisador recentemente reduzido, e

$\phi$  é a fração de vazio de partícula do catalisador recentemente reduzido.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é usado o suficiente do precursor de silício de modo que o nível de silício no precursor de catalisador modificado é pelo menos 0,06 átomos de Si por nanômetro quadrado da área de superfície do precursor de catalisador.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a introdução do precursor de silício sobre e/ou dentro do precursor de catalisador é efetuada por dissolução do mesmo em um solvente de impregnação;

misturando-se o precursor de catalisador com a solução resultante para formar uma mistura de tratamento; mantendo a mistura de tratamento por um período de tempo para impregnar o silício sobre e/ou dentro do precursor de catalisador; e removendo o solvente em excesso.

5                   4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, inclusive, caracterizado pelo fato de que o suporte de catalisador pré-conformado poroso do precursor de catalisador é  $Al_2O_3$ .

10                   5. Processo para produzir um produto de hidrocarboneto de Fischer-Tropsch, caracterizado pelo fato de que inclui preparar um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto usando um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 e submeter o gás de síntese compreendendo  $H_2$  e  $CO$  a uma reação de Fischer-Tropsch em um processo de síntese de hidrocarboneto em suspensão, na presença do catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto assim preparado, produzindo dessa forma  
15 o produto de hidrocarboneto de Fischer-Tropsch.

20                   6. Processo para produzir um produto de Fischer-Tropsch melhorado, caracterizado pelo fato de que inclui preparar um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto usando um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, submeter o gás de síntese compreendendo  $H_2$  e  $CO$  a uma reação de Fischer-Tropsch em um processo de síntese de hidrocarboneto em suspensão, na presença do catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto assim preparado, produzindo dessa forma  
25 um produto de hidrocarboneto de Fischer-Tropsch e submetendo pelo menos uma porção do produto de hidrocarboneto de Fischer-Tropsch a um tratamento de hidroprocessamento para produzir o produto de Fischer-Tropsch melhorado.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o hidroprocessamento inclui fracionamento e/ou conversão.

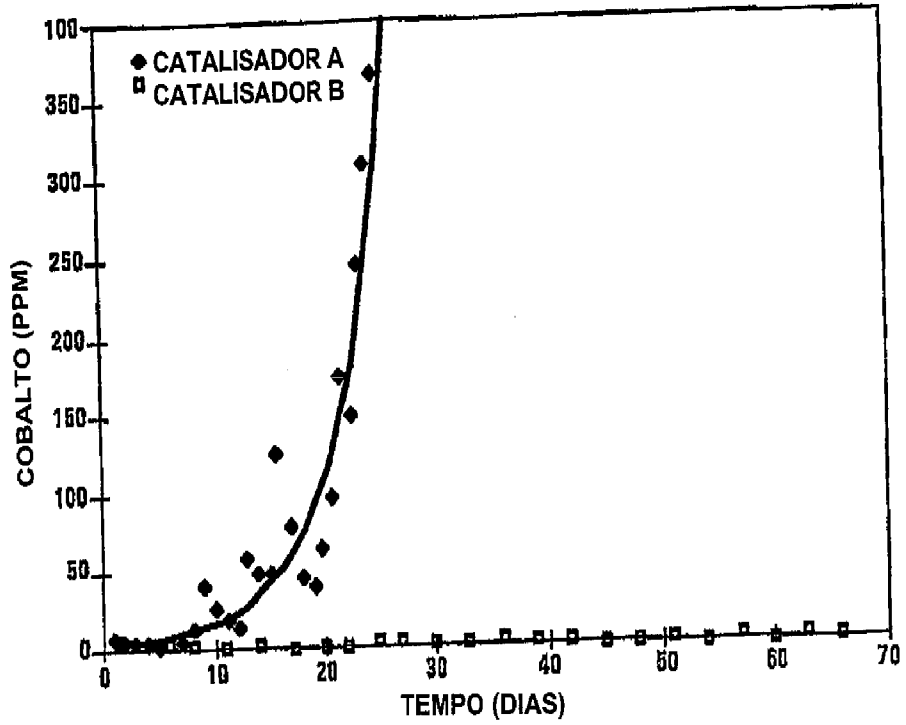


FIG.1

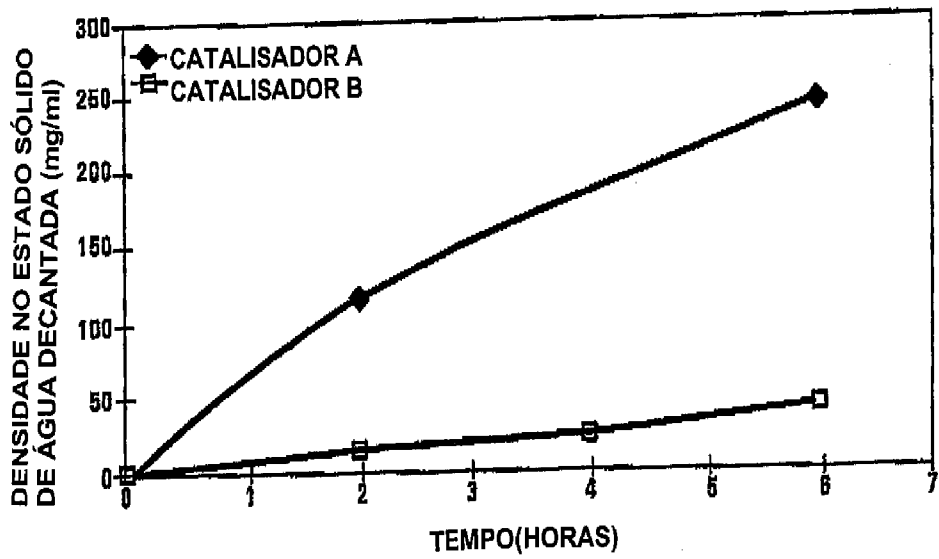


FIG.2

## RESUMO

“PROCESSO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH A BASE DE COBALTO, CATALISADOR DE SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH A BASE DE COBALTO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO DE HIDROCARBONETO DE FISCHER-TROPSCH, PRODUTO DE HIDROCARBONETO DE FISCHER-TROPSCH, PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO DE FISCHER-TROPSCH MELHORADO, E, PRODUTO DE FISCHER-TROPSCH MELHORADO”

Processo para preparar um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto inclui introduzir um precursor de componente modificador solúvel de fórmula  $Mc(OR)_x$ , onde Mc é um componente modificador selecionado dentre o grupo consistindo de Si, Ti, Cu, Zn, Zr, Mn, Ba, Ni, Na, K, Ca, Sn, Cr, Fe, Li, Ti, Sr, Ga, Sb, V, Hf, Th, Ce, Ge, U, Nb, Ta, W ou La, R é um grupo alquila ou acila, e x é um inteiro tendo um valor de 1 a 5, sobre e/ou dentro de um precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto, que compreende um suporte de catalisador pré-conformado, poroso, suportando cobalto em uma forma oxidada. O precursor de catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto modificado resultante é reduzido para obter um catalisador de síntese de Fischer-Tropsch a base de cobalto.