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

(21) **PI0613019-4 A2**

BRPI0613019A2

(22) Data de Depósito: 22/06/2006
(43) Data da Publicação: 14/12/2010
(RPI 2084)

(51) Int.Cl.:
C10G 2/00
C07C 1/04
B01J 27/224

(54) Título: **MÉTODO DE CONVERSÃO DE UM GÁS DE SÍNTESE EM HIDROCARBONETOS NA PRESENÇA DE ESPUMA DE SiC**

(30) Prioridade Unionista: 27/06/2005 FR 0506523

(73) Titular(es): TOTAL S.A.

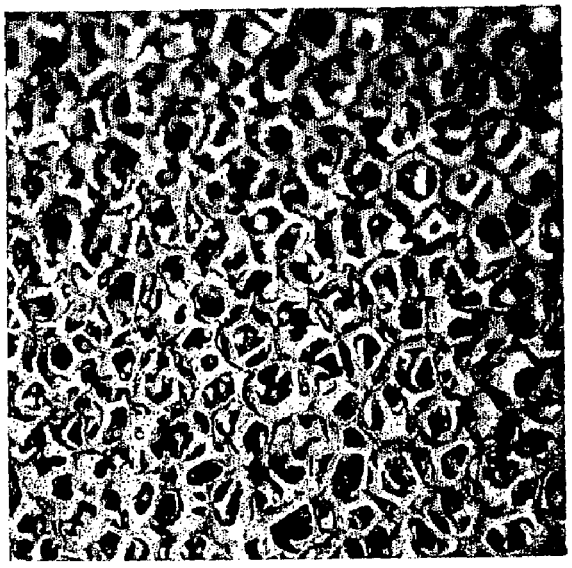
(72) Inventor(es): Behrang Madani, Cuong Pham-Huu, Daniel Schweich, Jacques Bousquet, Lamia Dreibine, Marc-Jacques Ledoux, Maxime Lacroix, Sabine Savin-Poncet

(74) Procurador(es): Di Blasi, Parente, S. G. & Associados S/C

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006001422 de 22/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/000506de 04/01/2007

(57) Resumo: METODO DE CONVERSÃO DE UM GÁS DE SÍNTESE EM HIDROCARBONETOS NA PRESENÇA DE ESPUMA DE SiC. A invenção se refere a um método de conversão de monóxido de carbono em hidrocarbonetos C_2^+ na presença de hidrogênio e um catalisador contendo um metal (opcionalmente com promotor adicionado), o qual é colocado em um reator multitubular no qual os tubos contêm o catalisador o qual é suportado por um suporte que é à base de uma espuma de célula dura de carbeto de silício.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: "**MÉTODO DE CONVERSÃO DE UM GÁS DE SÍNTESE EM HIDROCARBONETOS NA PRESENÇA DE ESPUMA DE SiC**".

Campo Técnico

A presente invenção se refere a um método para conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos C_{2+} através de síntese de Fischer-Tropsch, em uma espuma de SiC, particularmente beta-SiC e, em particular, uma espuma rígida.

Técnica Anterior

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) usando catalisadores metálicos suportados sobre vários suportes catalíticos é conhecida em numerosos documentos.

Os documentos WO-A-0112323 e WO-A-0154812 (Battelle) mencionam carbetos genericamente como um suporte ou como uma camada interfacial de sistemas catalíticos para síntese de FT. Não há menção quanto ao tipo de carbeto adequado para uso e, mais particularmente, das fases cristalinas e/ou do tipo de formatação recomendada.

As patentes US-5648312, US-5677257 e US-5710093 (Intevep) descrevem um suporte de catalisador em particular adaptado para síntese de FT (a qual pode ser implementada em um leito fixo, um leito em ebulição ou um leito de lama). A espécie catalisadora desses documentos é um metal

do grupo IVB ou VIII ou uma mistura, particularmente zircônio e cobalto.

O suporte usado nas patentes acima é obtido, particularmente, através da formação de uma suspensão de sílica e carbeto de silício em uma solução básica, da formação de gotas e sua separação em esferas, seguido pela passagem dessas esferas em uma solução ácida para fornecer um suporte de catalisador compreendendo uma mistura substancialmente uniforme de sílica e SiC. Métodos para síntese de hidrocarbonetos a partir de gás de síntese usam esse suporte de catalisador na forma de esferas.

Tentativas são também feitas para aumentar significativamente os rendimentos e produtividade do reator. Um esforço particular é feito para aumentar o rendimento da mistura gasosa de CO + H_2 a ser convertida em hidrocarboneto no reator e também a produtividade.

Sumário da Invenção

A invenção, conseqüentemente, fornece um método para conversão de monóxido de carbono em hidrocarbonetos C_{2+} na presença de hidrogênio e de um catalisador compreendendo um metal em um reator contendo o referido catalisador suportado sobre um suporte à base de espuma de carbeto de silício, implementado nas seguintes condições de operação:

- GHSV entre 100 e 5000 h^{-1}; e

- WHSV entre 1 e 100 h^{-1}.

Deverá ser lembrado que GHSV e WHSV são definidos (e calculados nos exemplos) como segue (o gás compreende tanto CO como H_2 para GHSV e WHSV, em condições padrão de temperatura e pressão):

GHSV = taxa de fluxo de gás volumétrica total (cc/min) × 60/volume do reator ocupado pelo catalisador (grão ou espuma) (cc). Isso é o inverso do tempo de contato.

WHSV = taxa de fluxo de massa de gás (CO + H_2) (g/min) × 60/massa do metal catalisador principal (g).

A invenção também fornece um método para conversão de monóxido de carbono em hidrocarbonetos C_{2+} na presença de hidrogênio e de um catalisador compreendendo um metal em um reator multitubular contendo o referido catalisador suportado sobre um suporte contendo uma espuma de carbeto de silício.

O novo método de síntese de FT usa um novo suporte de catalisador compreendendo (de preferência consistindo de) uma espuma (monólito) de SiC, particularmente β-SiC. A espuma é, de preferência, rígida. Esse suporte geralmente tem uma estrutura macroscópica controlável que consistirá de uma rede interconectada de cavidades de tamanho micrométrico ou milimétrico geralmente com uma

mesoporosidade e macroporosidade. De preferência, o tamanho das cavidades está entre 0,3 e 5 mm. A estrutura macroscópica, particularmente a estrutura celular, é diretamente gerada durante a síntese do material sem a necessidade de qualquer formatação adicional, conforme é geralmente o caso com suportes baseados em α-SiC, nos quais uma formatação pós-síntese é necessária para conferir a estrutura macroscópica, o último suporte, todavia, sendo útil na invenção, embora não preferido. Em comparação com os suportes da técnica anterior, um suporte ideal para a reação de síntese de FT exotérmica é, desse modo, obtido. Esse suporte oferece muitas vantagens, particularmente em termos de parâmetros de operação. Na verdade, ele é um suporte quimicamente inerte, diferente da alumina e, conseqüentemente, inadequado para a formação de aluminatos metálicos os quais são, freqüentemente, considerados como a causa de desativação catalítica. Ele também é um suporte consistindo de um bom material condutivo de calor, conseqüentemente, perfeitamente adequado para a transferência do calor de reação formado na massa de catalisador. Além disso, sua formatação como uma espuma rígida com uma estrutura conectada fornece ao mesmo melhores propriedades condutivas de calor do que se ele fosse simplesmente formatado em grãos, os quais são

empilhados uns contra os outros no reator. A espessura das ligações em pontes sólidas que constituem a espuma rígida é relativamente baixa se comparada com aquela de um grão ou um extrudato. Isso favorece a difusão dos reagentes com relação aos sítios ativos e a remoção dos produtos líquidos e gasosos dos sítios ativos, desse modo, favorecendo uma melhor atividade por sítio. No caso de suportes na forma de grãos ou extrudatos, a difusão dos produtos de reação através da rede porosa de maior espessura é menor e poderia causar problemas de obstrução do sítio, reduzindo a eficiência do catalisador.

Breve Descrição das Figuras

A Figura 1 é uma vista ampliada de uma espuma de β-SiC usada na invenção, mais particularmente uma espuma rígida.

A Figura 2 é uma vista ampliada de um catalisador útil na invenção.

As Figuras de 3 a 8 fornecem os resultados de rendimentos das várias frações como uma função do tempo de fluxo para os exemplos de 1 a 6, respectivamente.

As Figuras de 9a a 9d são representações esquemáticas de reatores usados no contexto da invenção.

Descrição Detalhada de Modalidades da Invenção

α-SiC é amplamente conhecido na técnica em várias formas, incluindo a forma de espuma. Tal espuma está

disponível, particularmente, por exemplo, pela Ultramet, Pacoima, CA, EUA.

β-SiC é preparado através de reação gasosa/sólida entre o SiO na forma de vapor gerado *in situ* e carbono sólido intimamente misturados (sem líquido). Para maiores detalhes sobre β-SiC, referência pode ser feita aos seguintes pedidos de patente e patentes incorporados como referência no presente pedido: EP-A-0 313480, EP-A-0 440569, US-P-5217930, EP-A-0 511919, EP-A-0 543751 e EP-A-0 543752. Com relação à forma α, geralmente obtida na forma de pó, portanto, requerendo a presença de aglutinantes para formatação macroscópica final, o β-SiC sintetizado através do método descrito acima é obtido em várias formas macroscópicas diretamente após síntese, sem a necessidade de adicionar aglutinantes (aglutinantes os quais poderiam modificar significativamente a condutividade térmica do material, bem como sua microestrutura, o que seria prejudicial para o processo catalítico considerado). A espuma de α-SiC, embora não preferida, também é útil. Os cristais são, geralmente, do tipo cúbico com face centralizada para a variedade β. Em geral, a área superficial específica do β-SiC está entre 5 e 50 m^2/g, mais particularmente entre 5 e 40 m^2/g e, de preferência, entre 10 e 25 m^2/g. A porosidade (isto é, a porosidade do

material que compõe a espuma) consiste essencialmente de mesoporos e macroporos substancialmente sem (menos de 5% em volume) a presença de microporos os quais podem causar problemas de difusão dos reagentes e dos produtos e os quais são, portanto, prejudiciais para a seletividade de produtos úteis no método em questão.

β-SiC é preparado na forma de espuma (celular). Referência pode ser feita, por exemplo, às patentes EP-A-0543752, US-P-5449654, US-P-6251819.

A espuma tem aberturas de poro variáveis, entre 300 e 5000 μm, vantajosamente entre 1000 e 3000 μm. A porosidade aberta (macroporosidade) da espuma de SiC pode variar entre 30 e 95%, de preferência 30 e 90% e, particularmente, entre 50 e 85%.

Mais precisamente, a espuma tem dois níveis de porosidade:

1) uma porosidade denominada "porosidade celular" com diâmetros de abertura milimétricos entre 0,3 e 5 mm (vantajosamente entre 1 e 3 mm), essa porosidade celular da espuma variando entre 30 e 95%, de preferência entre 30 e 90%, particularmente entre 50 e 85%; e

2) uma porosidade do SiC que compõe a espuma com diâmetros de poro correspondendo à área superficial específica mencionada acima. A existência de outra rede porosa dentro

das ligações em ponte rígidas do suporte deverá ser observada.

A estrutura aberta serve para usar velocidades espaciais muito maiores sem uma queda de pressão através do leito do catalisador. Uma baixa queda de pressão ajuda a reduzir a compressão ou a reciclagem no método. Além disso, a espuma de SiC, particularmente β-SiC, tem um tempo de difusão de reagente que é muito curto, particularmente mais curto do que um segundo. Conseqüentemente, a espuma serve para obter produtividades muito maiores, particularmente em alta velocidade espacial.

Mais precisamente, a estrutura celular serve para usar velocidades espaciais do gás (proporção da taxa de fluxo total do gás que entra no reator para a seção transversal do mesmo reator considerado vazio) as quais são muito maiores do que qualquer queda de pressão excessiva através do leito do catalisador. Uma baixa queda de pressão tem a vantagem de redução do custo de fluidos de compressão ou reciclagem no método. Se essa espuma de β-SiC rígida impregnada sobre sua superfície (impregnação de casca de ovo) com metal catalisador ativo é comparada com uma pilha de grãos milimétricos profundamente impregnados com a mesma proporção de metal catalisador, pode ser demonstrado que o depósito superficial de metal catalisador depositado sobre

a espuma é usado mais eficientemente do que a mesma quantidade desse metal que impregna profundamente os grãos de β-SiC. Na verdade, sabe-se que a reação de Fischer-Tropsch tem uma produtividade limitada pela difusão intrapartícula das espécies gasosas reativas (CO e H_2). A baixa espessura da localização dos sítios ativos com relação à área superficial do catalisador também serve para aumentar a taxa de remoção dos produtos de reação líquidos e gasosos, desse modo, favorecendo a freqüência de conversão dos reagentes por sítio ativo.

A espuma também pode ser usada na forma esmagada, desse modo, reduzindo consideravelmente o volume aparente do catalisador (com um ganho significativo no peso por volume unitário). A proporção de redução pode, por exemplo, estar entre 2 e 10, em particular entre 4 e 6.

Esse β-SiC tem propriedades mecânicas muito boas, tornando-o adequado para uso como um suporte de catalisador em métodos de leito fixo ou "lama fixa". Em virtude de sua condutividade térmica muito boa, a qual é geralmente muito maior do que aquela de óxidos metálicos, os pontos quentes sobre a superfície do catalisador são limitados. A seletividade por produtos úteis é, desse modo, ainda aperfeiçoada. A estrutura de espuma sintetizada pelos métodos descritos anteriormente é interconectada por toda a

estrutura do material. Isso favorece a transferência de calor por todo o material graças à ausência de zonas de isolamento, o que poderia ser o caso de uma estrutura formatada na presença de aglutinantes inorgânicos não condutivos.

Em virtude da conectividade da estrutura de espuma rígida e da alta condutividade térmica do material de SiC (alfa ou beta), o aparecimento de pontos quentes em virtude de exotermocidade das reações é menor do que com catalisadores granulares densos depositados sobre o óxido ou suportes similares. A maior uniformidade de temperatura espacial obtida pela melhor transferência de calor é, por um lado, local, do sítio de catalisador para o suporte de SiC e, por outro lado, por toda a espuma rígida, a despeito do reator empregado. A liberação de calor por volume unitário de espuma (isto é, o reator) também é menor com a maior porosidade celular da espuma; assim, o calor liberado e, então, removido em contato com uma parede (de um permutador de calor, reator, etc.) pode ser ajustada por meio dessa porosidade celular.

Essas características fornecem à espuma rígida da invenção propriedades muito melhores do que aquelas de uma pilha aleatória em um leito fixo (denso ou não) de grãos de catalisador bem conhecida na técnica anterior e a qual está

mais sujeita a pontos quentes em virtude: 1) da baixa condutividade térmica nos pontos de contato do grão e 2) de uma porosidade intergranular fixa de cerca de 0,3-0,40. Além dessas vantagens térmicas há uma melhor resistência mecânica global do que aquela dos grãos de catalisador usuais, os quais estão sujeitos a desgaste através de mútuo atrito durante carregamento no reator ou durante a operação do método.

Esse β-SiC tem propriedades termomecânicas, tornando-o adequado para uso como um suporte de fase catalisadora em vários outros métodos de alta termicidade.

Além disso, a presença de aglutinante ajuda a preservar a condutividade térmica do suporte em todos os pontos do suporte. A ausência de aglutinante evita uma reação com a espécie catalisadora (a qual, de outro modo, causaria uma perda de atividade ao longo do tempo).

De acordo com uma modalidade, o suporte de catalisador contém mais de 50% em peso de carbeto de silício na forma beta. De acordo com uma modalidade preferida, o suporte de catalisador contém de 50 a substancialmente 100% em peso de espuma de carbeto de beta-silício e, de preferência, substancialmente 100% do referido carbeto de silício.

De acordo com uma modalidade, a espuma rígida consiste de carbeto de silício, o último estando principalmente na

forma beta, com o restante na forma alfa, à qual resíduos de produção são adicionados, tal como carbono ou silício ou compostos dos mesmos. As propriedades catalíticas do material são conferidas por tratamentos de superfície e/ou depósito de fases química e/ou fisicamente ativas.

O catalisador da invenção consiste do referido suporte anteriormente definido ao qual um ou mais metais são adicionados, opcionalmente com promotores, conferindo a atividade catalítica. Como o principal metal catalisador (principal metal catalisador ativo), metais do grupo VIII são convencionalmente usados, por exemplo, cobalto, ferro ou rutênio em particular, cobalto sendo particularmente preferido. Ferro é também particularmente preferido. Convencionalmente, um promotor pode também ser usado ao mesmo tempo. Dentre os promotores, menção pode ser feita a outro metal ou metais do grupo VIII selecionados do grupo consistindo de Zr, K, Na, Mn, Sr, Cu, Cr, W, Re, Pt, Ir, Rh, Pd, Ru, Ta, V, Mo e misturas dos mesmos. Dentre os mesmos, Mo e Zr são preferidos.

O teor do metal principal - ou espécie catalisadora, isto é, espécie catalisadora ativa - (particularmente do grupo consistindo de cobalto, ferro ou rutênio) e particularmente cobalto, é geralmente de 1 a 50%, vantajosamente de 3 a 20% do peso final (peso total) do

catalisador, particularmente até 10%. O teor de promotor, particularmente molibdênio ou zircônio está, convencionalmente, entre 0,1 e 15% do peso final do catalisador, particularmente entre 2 e 10% em peso. Uma proporção em peso de metal primário/promotor é, convencionalmente, de 10:1 a 3:1, a qual constitui uma faixa preferida.

O metal catalisador é convencionalmente depositado. Por exemplo, o volume de poro (o volume de poro do material de espuma de β-SiC) pode ser impregnado por um sal do metal, por exemplo, nitrato de cobalto. O método de casca de ovo também pode ser usado através da adição gota-a-gota de uma solução de sal metálico em temperatura ambiente sobre um suporte em alta temperatura (isto é, o suporte de espuma previamente aquecido para alta temperatura), levando a um depósito (isto é, um depósito de precursor metálico) essencialmente sobre a superfície, por exemplo, uma solução de nitrato de cobalto em ar sobre um suporte a 250°C. Outra variante do método de impregnação envolve imersão completa do suporte à base de espuma de SiC em uma solução contendo o sal ou sais precursores da(s) fase(s) ativa(s) desejada(s) e, então, recuperação da espuma impregnada para secagem em ar (corrente de ar). A operação pode ser repetida várias vezes até que a solução contendo o sal da

fase ativa seja completamente eliminada. A operação também pode ser repetida várias vezes até que a taxa de impregnação desejada seja obtida. O suporte desse modo impregnado é, então, seco.

Os suportes impregnados através dos vários métodos descritos acima podem, então, ser tratados como segue: secagem em ar a 100°C durante 2 horas, então, calcinação em ar a 350°C durante 2 horas para converter o sal ou sais precursores em seu(s) óxido(s) correspondente(s). O produto, após calcinação, é reduzido sob uma corrente de hidrogênio a 400°C (ou entre 300 e 550°C) durante 2 horas a fim de obter a forma metálica dos componentes da fase ativa ou pelo menos parte dos componentes da fase ativa. Deverá ser observado que a redução também poderia ser realizada através de outra variante, isto é, substituindo-se a corrente de hidrogênio por uma corrente de redução a qual poderia ser a corrente de reação em si, isto é, CO e H_2, com proporções variáveis (ajustáveis) de $CO:H_2$. A temperatura de redução também poderia ser variada sobre uma faixa relativamente ampla de cerca de 400°C, bem como a pressão de redução, a qual poderia ser igual ou maior do que a pressão atmosférica.

A reação de síntese de Fischer-Tropsch é geralmente realizada nas seguintes condições de operação:

- pressão total: de 10 a 100, de preferência de 20 a 50 atmosferas;
- temperatura de reação: de 160 a 260, particularmente de 160 a 250, de preferência de 180 a 250 e, mais particularmente, de 180 a 230°C; e
- proporção de H_2/CO do gás de síntese inicial entre 1,2 e 2,8, de preferência entre 1,7 e 2,3.

Condições de operação particulares são fornecidas, as quais servem para obter resultados muito bons:

- GHSV entre 100 e 5000 h^{-1}, de preferência entre 150 e 3000 h^{-1}; e
- WHSV entre 1 e 100 h^{-1}, de preferência entre 1 (vantajosamente 5) e 50 h^{-1}.

O método de acordo com a invenção serve para obter produtividades (ou rendimento em tempo espacial, STY), as quais são muito altas, sobre todas as espécies de hidrocarboneto ou apenas sobre a fração C_{4+}. As produtividades (ou rendimento em tempo espacial, STY) são expressas em moles de CO convertidos em produto por mol de espécie catalisadora e por hora ou mesmo: STY = taxa de fluxo de alimentação molar de CO (mol/min) x conversão/número de moles de espécie catalisadora (mol) x 60.

As unidades podem ser expressas simplesmente em h^{-1}.

De acordo com uma modalidade, o método da invenção é implementado nas seguintes condições de operação:

- produtividade de hidrocarbonetos acima de 3 h^{-1} (ou moles de CO convertidos por mol de espécie catalisadora e por hora), particularmente entre 1 e 100 h^{-1}, de preferência entre 5 e 100 h^{-1} (ou moles de CO convertidos por mol de espécie catalisadora e por hora); e
- produtividade de hidrocarbonetos C_{4+} acima de 3 h^{-1} (ou moles de CO convertidos por mol de espécie catalisadora e por hora), particularmente entre 1 e 50 h^{-1}, de preferência entre 5 e 50 h^{-1} (ou moles de CO convertidos por mol de espécie catalisadora e por hora).

Tipicamente, os valores de STY para hidrocarbonetos são maiores do que 3 moles de CO convertidos por mol de espécie catalisadora e por hora e particularmente entre 1 (vantajosamente 5) e 100 moles de CO convertidos por mol de CO catalítico convertido por mol de espécie catalisadora e por hora e os valores de STY para a fração C_{4+} estão, particularmente, entre 1 (vantajosamente 5) e 50 moles de CO_2 convertidos por mol de espécie catalisadora e por hora.

Em particular, o tempo de contato (=3600/GHSV) na invenção pode mesmo ser menor do que 2 ou mesmo 1 segundo (ou uma VSHV maior do que 1800 h^{-1} ou mesmo maior do que 3600 h^{-1}).

Deve ser relembrado que a GHSV, WHSV e STY (produtividade) são definidas (e calculadas nos exemplos) como segue (o gás contém tanto CO como H_2 para a GHSV e WHSV) (em condições padrão de temperatura e pressão):

GHSV = taxa de fluxo volumétrica de gás total (cc/min)/volume aparente de catalisador (cc) × 60. Isso é o inverso do tempo de contato.

WHSV = taxa de fluxo de gás em massa ($CO+H_2$) (g/min)/massa de espécie catalisadora (g) × 60.

STY = taxa de fluxo de gás CO molar (mol/min) × conversão/número de moles de espécie catalisadora (mol) × 60.

O método da invenção é, particularmente, implementado em um reator multitubular compreendendo, por exemplo, mais de 10, de preferência mais de 100, de preferência entre 1000 e 100000 tubos e, particularmente, entre 2000 e 10000 tubos. Cada tubo contém elementos cilíndricos coaxiais de espuma de β-SiC rígida, os quais são previamente impregnados com a espécie de metal catalítico.

Tal reator, equipado com espuma de SiC como suporte de catalisador, é eficaz para a reação de síntese de Fischer-Tropsch. Ele pode ser equipado com um permutador de calor embutido, para remover o calor gerado pela reação

exotérmica. Ele é geralmente projetado e construído como um permutador de calor multitubular, adequado para remoção de calor no envoltório gerado nos tubos nos quais a reação de síntese (exotérmica) ocorre.

O método da invenção pode ser implementado em fluxo ascendente no reator ou em fluxo descendente, isto é, com um fluxo ascendente ou fluxo descendente de gás reativo no reator.

No caso do modo de fluxo ascendente, as taxas de fluxo podem ser ajustadas de modo que a reação é implementada em condições se aproximando de uma "lama". Em uma "lama" normal, o líquido é obtido através de transbordamento ou extração inferior no caso de recirculação com contenção de partículas, o gás injetado sendo contatado com o líquido nos elementos catalisadores. Assim, em um reator em "lama" convencional, o líquido produzido pelo reator é mantido em uma recirculação interna natural no reator e contém o catalisador na forma de partículas finas as quais devem ser separadas na corrente de líquido extraída do reator, o gás injetado sendo simplesmente introduzido em contato com o líquido através de um elemento de distribuição convencional.

A presente invenção é adequada para ajuste das condições para obter um efeito equivalente a um modo de

"lama" (com contatos controlados de gás/líquido), mas sem as deficiências da contenção de partículas de catalisador. Esse ponto é uma vantagem particularmente significativa, na medida em que o catalisador é muito caro e também em virtude da separação das partículas encerradas a favor da corrente de extração de líquido (filtração) e a recuperação das partículas requer a implementação de métodos delicados os quais também são caros. Também é possível ter um maior rendimento.

Mais precisamente, o princípio desse reator em lama convencional tem duas vantagens e duas deficiências principais. As vantagens são que o catalisador usado é um pó fino (dp50 entre 30 e 200 μm) do qual o desempenho do catalisador não está, em princípio, limitado pela transferência de material interno. A outra vantagem é que a fase contínua no reator é líquida e, desse modo, a capacidade de transferir o calor de reação nesse reator é relativamente boa e particularmente muito melhor do que no caso de implementação em um reator de leito fixo com uma corrente de gás de fluxo descendente contínua. Uma principal deficiência do reator do tipo lama convencional é que esse catalisador (muito caro) em um pó fino deve ser absolutamente impedido de ser carreado - conseqüentemente perdido - com a extração da fase líquida fora do reator, o

que é indispensável em virtude do fato da fase líquida ser precisamente o produto da síntese de Fischer-Tropsch. A segunda deficiência é a "re-mistura" da suspensão líquido-sólido causada pelo gás, o que limita a conversão por volume unitário, e a coalescência das bolhas de gás, o que limita a transferência gás-líquido e, conseqüentemente, a produtividade.

A implementação do método da invenção com o uso de uma corrente de gás reativo de fluxo ascendente no reator serve para preservar uma das vantagens da lama convencional, isto é, a boa capacidade de remover o calor de reação, em virtude do fato da fase contínua do reator também ser líquida. No caso no qual o principal metal catalisador ativo depositado sobre a espuma é mantido em uma camada fina (menos de 100 μm), o risco de limitação pela transferência interna de material é muito baixo, conforme no caso do reator em lama convencional. Ao fazer isso, contudo, a desvantagem desse reator em virtude do risco de perda de catalisador por contenção na extração de líquido não existe mais, porque o catalisador está fixo sobre a espuma rígida de β-SiC que enche os tubos do reator. Além disso, a estrutura celular da espuma rígida limita o tamanho das bolhas de gás e, portanto, favorece uma alta área interfacial gás-líquido, desse modo, favorecendo a

transferência gás-líquido e, conseqüentemente, a produtividade. As dimensões médias moderadas (menos de cerca de 1 cm) dos poros da espuma rígida limitam a re-mistura do líquido causada pelas bolhas, a qual é geralmente favorável para a produtividade.

Além disso, se é planejado usar uma bomba para promover a recirculação do líquido da parte superior para a parte inferior do reator, se torna possível selecionar e impor uma velocidade espacial líquida, o que é impraticável em um sistema do tipo coluna de bolha convencional, para o qual a taxa de recirculação de líquido depende intimamente da velocidade de fluxo ascendente do gás reativo. Para realizar essa recirculação de líquido forçada, um dispositivo de separação gás/líquido pode ser fornecido, tal como um transbordamento a montante da tubulação de alimentação da bomba. Isso limita a recirculação das bolhas, desse modo, limitando a re-mistura e se aproximando das condições de *plug flow* (as quais são vantajosas para todas as reações químicas em termos de conversão e seletividade por produtos intermediários, tais como líquidos de petróleo, destilados, querosene ou nafta).

Também no caso da modalidade com uma corrente de gás reativo de fluxo ascendente, o desgaste mecânico do conjunto suporte/catalisador (estacionário nessa fase) é

reduzido se comparado com um sistema de "lama" convencional, no qual as partículas finas de suporte/catalisador (móveis, nesse caso) são submetidas a estresses mecânicos rigorosos e, conseqüentemente, ao desgaste por atrito em virtude, particularmente, do arrebentamento das bolhas de gás. Os custos incorridos pelo catalisador são, portanto, diminuídos.

A implementação de fluxo descendente corresponde àquela que é geralmente praticada para reações em leito fixo, a qual leva à formação de líquidos a partir de gases.

Mais precisamente, a implementação do método da invenção com um reator de corrente de gás reativo de fluxo descendente corresponde àquela que é geralmente praticada com reatores catalíticos de leito fixo e para reações altamente exotérmicas. Na verdade, é bem conhecido que, nesses casos, é feito uso de reatores convencionais multitubulares, dos quais o design e operação são muito similares àqueles de um trocador de calor casco-tubo. A reação química, conseqüentemente, ocorre nos tubos, os quais estão cheios de catalisadores granulares, o casco em si sendo fornecido com um fluido de transferência de calor ou água, a qual é convertida em vapor. No caso desse reator, o potencial para remoção do calor de reação gerado nos tubos catalíticos depende da velocidade do gás e também

da condutividade térmica eficaz de todos os grãos de catalisador acondicionados em cada tubo.

Contudo, a presente invenção se distingue do conceito do reator convencional multitubular pelo fato de que os tubos não estão cheios de grãos de catalisador, mas com espuma de SiC rígida. Isso forma uma fase sólida contínua em cada tubo do reator, enquanto que o uso de um leito de catalisador na forma de grãos busca uma baixa interface de contato térmico entre os grãos (quebras entre elementos da fase sólida). Isso tem a conseqüência de que a condutividade térmica da espuma de β-SiC rígida impregnada com catalisador é melhor do que aquela de um corpo de grãos de catalisador. O uso de espuma, conseqüentemente, serve para impor a eficiência de transferência de calor dos tubos catalíticos para o fluido de transferência de calor ou do vapor e eliminar qualquer risco de pontos quentes na massa de catalisador, o que é bem conhecido por ser a causa de uma perda de seletividade e possíveis perdas de controle de segurança do reator. Na verdade, a eficiência de transferência de calor é convencionalmente um fator limitante para o diâmetro dos tubos do reator. Em conseqüência, a invenção serve para implementar a reação em tubos de maior diâmetro do que em métodos convencionais e, conseqüentemente, reduzir o número de tubos por reator para

produção equivalente, buscando vantagens óbvias em termos de facilidade de construção e custo desses reator.

De maneira similar, através do aumento da porosidade celular da espuma, a liberação de calor de reação por volume unitário de reator é reduzida. O mesmo efeito pode ser obtido em um leito fixo granular convencional através da diluição dos grãos de catalisador por um sólido granular inerte. A vantagem decisiva da espuma rígida da invenção é obter o mesmo resultado sem diluente sólido e sem aumento da queda de pressão através do reator catalítico.

Conforme em um sistema de leito fixo convencional, a difusão interna na fase suporte/catalisador é um fator limitante em virtude do tamanho milimétrico dos grãos usados. Um recurso é depositar o metal ativo sobre a periferia dos grãos. Uma vantagem da invenção é que a mesma técnica de impregnação periférica pode ser usada com a espuma rígida. Outra vantagem da invenção sobre o sistema de leito fixo convencional é que a queda de pressão no mesmo é determinada pela porosidade celular da espuma rígida e que essa pode ser ajustada independentemente da velocidade espacial do gás reativo.

De acordo com outra modalidade do método da invenção, o reator, ainda com design multitubular e com um fluxo descendente de gás reativo, contém tubos cheios de espuma

de β-SiC impregnados com metal ativo em uma parte e com catalisador granular similarmente impregnado em outra parte.

Na verdade, parece vantajoso ser capaz de encher a parte inferior dos tubos do reator de fluxo descendente de gás reativo com grãos de suporte/catalisador (o suporte pode ser SiC, de preferência beta, e o tamanho de grão pode ser milimétrico) e a parte superior dos mesmos tubos com a espuma rígida de SiC (impregnada com catalisador) conforme descrito acima, na forma de blocos rígidos. Na verdade, sabe-se que a maior parte do calor é produzida na fase precoce da reação, conseqüentemente, na parte superior do tubo, em virtude da cinética de reação. Assim, a presença de espuma na parte superior ajuda a explorar as vantagens acima mencionadas em termos de transferência de calor, enquanto que a presença dos grãos na parte inferior pode ajudar a obter economias limitando a quantidade de espuma (mais cara) a ser instalada.

De acordo com uma modalidade mais particularmente preferida, a distribuição de espuma/grão linear pode variar entre 1:3 e 1:1 e é, vantajosamente, cerca de 1:2, o que significa que os grãos ocupam cerca de dois terços da parte útil de cada tubo e a espuma cerca de um terço. Quando o suporte está na forma de grãos, o suporte pode ser

convencional, por exemplo, alumina ou carbeto de silício (vantajosamente, na forma beta).

Uma espuma uniforme pode ser usada no reator ou, em uma modalidade, um gradiente de tamanho de poro ou cavidade (ao longo dos tubos de reator, particularmente). Em particular, o tamanho dos poros (ou cavidades) da espuma pode ser variado ao longo da corrente de gás (na direção de fluxo de gás), com o tamanho diminuindo. Por exemplo, três seções de comprimento similar podem ser definidas e essas três seções carregadas com espuma tendo tamanhos de poro variando de 2500-3000, por exemplo 2700 μm, a 1200-1800, por exemplo 1500 μm e, finalmente, 700-1200, por exemplo 1100 μm. A reação pode, desse modo, ser otimizada levando-se em conta os produtos que são formados progressivamente ao longo do eixo de fluxo do leito de catalisador.

As Figuras de 9a a 9d mostram exemplos de possíveis fluxogramas de reatores para implementação da invenção.

A Figura 9a mostra um exemplo de operação no modo de fluxo ascendente. O reator 1 compreende, no fundo, uma tubulação de entrada de gás de síntese 2 terminando em um elemento de distribuição 3. O gás de síntese, ou gás sintético, é a mistura de hidrogênio e monóxido de carbono alimentada à reação de Fischer-Tropsch. O reator 1 é cheio com um líquido 4. O gás de síntese forma bolhas no líquido

4 no elemento de distribuição 3. As bolhas de gás de síntese se elevam no líquido 4 ao longo do tubo 5 contendo blocos de catalisador sobre um suporte de espuma de beta-SiC. Assim, a reação de Fischer-Tropsch ocorre nos tubos 5. Um sistema de troca de calor 6 é fornecido entre os vários tubos. Uma tubulação de entrada de fluido de transferência de calor 7 e uma tubulação de saída de fluido de transferência de calor 8 são fornecidas na entrada e saída do sistema de troca de calor 6 para a circulação do fluido de transferência de calor. O reator ainda compreende, em cima, uma tubulação 9 para extração dos efluentes gasosos produzidos pela reação de Fischer-Tropsch e, no fundo, uma tubulação 10 para extração dos efluentes líquidos produzidos pela reação de Fischer-Tropsch.

A Figura 9b mostra uma variante de operação no modo de fluxo ascendente. De acordo com essa variante, o reator é fornecido com um transbordamento de líquido 11. O líquido é desviado via uma tubulação de drenagem 12 conectada ao transbordamento 11. Uma bomba 13 recircula parte do líquido através de circulação forçada, retirando o líquido extraído na tubulação de drenagem 12 e reinjetando parte do líquido no fundo do reator 1 via uma tubulação de entrada de líquido 14, enquanto que a outra parte do líquido é desviado via a tubulação de drenagem 15.

A Figura 9c mostra um exemplo de operação no modo de fluxo descendente. Nessa configuração, o reator 21 é fornecido com uma tubulação de entrada de gás de síntese 22 em cima do reator. O gás de síntese descende ao longo dos tubos 23 contendo blocos de catalisador sobre um suporte de espuma de beta-SiC. Assim, a reação de Fischer-Tropsch ocorre nos tubos 23. Um sistema de troca de calor 24 é fornecido entre os vários tubos. Uma tubulação de entrada de fluido de transferência de calor 25 e uma tubulação de saída de fluido de transferência de calor 26 são fornecidas na entrada e saída do sistema de troca de calor 24 para a circulação do fluido de transferência de calor. O reator ainda compreende, no fundo, uma tubulação de drenagem 27 para coleta de todos os produtos da reação de Fischer-Tropsch.

De acordo com a variante operacional no modo de fluxo descendente mostrado na Figura 9d, os tubos 23 contêm catalisador suportado sobre grãos de SiC em sua parte inferior (até cerca de 2/3 do comprimento útil) e catalisador suportado sobre uma espuma de beta-SiC em sua parte superior (ao longo de cerca de 1/3 do comprimento útil).

No método da invenção, o efluente de hidrocarboneto pode conter mais de 70% em moles de uma mistura

compreendendo 50 a 90% em moles de hidrocarbonetos de C_6 a C_{12} e de 10 a 50% de hidrocarbonetos de C_{13} a C_{24}. O efluente pode conter mais de 80, de preferência mais de 90% em moles de uma mistura de C_6 a C_{25}.

No método da invenção, o efluente de hidrocarboneto pode, em geral, conter não mais do que 10% em moles de hidrocarbonetos ramificados e olefinas e/ou menos de 2% em moles de álcool de C_1 a C_{20}.

No método da invenção, o teor de metano e CO_2 do efluente de hidrocarboneto pode ser menor do que 20% em moles.

No método da invenção, o efluente de hidrocarboneto pode conter não mais do que 10% em moles de hidrocarbonetos ramificados e olefinas e/ou menos de 2% em moles de álcool de C_1 a C_{20}.

No método da invenção, o efluente de hidrocarboneto pode conter mais de 80%, de preferência mais de 90% em moles de uma mistura de C_6 a C_{25}.

No método da invenção, o efluente de hidrocarboneto pode conter proporções maiores do que 6% para C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12} e C_{13}.

No método da invenção, o efluente de hidrocarboneto pode conter proporções maiores do que 8% para C_8, C_9, C_{10} e C_{11}.

No método da invenção, o efluente de hidrocarboneto pode conter uma concentração de hidrocarboneto olefínico menor do que 1%.

No método da invenção, o efluente de hidrocarboneto pode ter um teor de metano e CO_2 menor do que 20% em moles.

Finalmente, o método da invenção também compreende uma etapa de aprimoramento, particularmente para produção de combustível para motor. Essa etapa de aprimoramento pode compreender isomerização, craqueamento, etc.

No pedido, as proporções são molares, a menos que de outro modo estabelecido.

Exemplos

Os exemplos a seguir ilustram a invenção sem limitá-la.

Exemplo 1 (Comparativo)

Nesse exemplo, o suporte à base de β-SiC, na forma de uma espuma monolítica (espuma celular rígida) com um tamanho médio de poro ou célula de cerca de 500 μm e uma área superficial específica de 11 m^2/g, é impregnado através do método de volume de poro com uma solução aquosa contendo o sal de cobalto na forma de nitrato. A massa de sal precursor é calculada para ter um teor final de cobalto de 30% em peso do peso do catalisador após calcinação e redução. O produto impregnado é, então, seco em ar a 100°C durante 2 h e calcinado em ar a 350°C durante 2 h para

converter o sal precursor em seu óxido correspondente. Após calcinação, o produto é reduzido em uma corrente de hidrogênio a 400°C durante 2 h para obter a forma metálica da fase ativa.

A reação de síntese de Fischer-Tropsch é realizada sob as seguintes condições:

- pressão total: 40 atmosferas
- temperatura de reação: 220°C
- volume de catalisador: 20 cc
- massa de catalisador (suporte + fase ativa): 5,0 g
- massa de fase ativa: 1,5 g
- 50 cc/min de H_2+CO (STP)
- diluição com 50 cc/min de Ar (STP)
- proporção molar de H_2/CO de 2
- tempo de contato reagentes/catalisador: 12 segundos (GHSV de 300 h^{-1})
- WHSV: 0,95 h^{-1}

As seguintes produtividades de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos C_{4+} são obtidas:

- STY_{HC} = 1,58 h^{-1}
- STY_{C4+} = 1,14 h^{-1}

Exemplo 2 (Invenção)

Nesse exemplo, o suporte à base de β-SiC, na forma de uma espuma monolítica (espuma celular rígida) com um

tamanho de poro ou célula de cerca de 1500 μm e uma área superficial específica de 15 m^2/g, é impregnado através do método indicado no exemplo 1. A massa de sal precursor é calculada para ter um teor final de cobalto de 10% em peso do peso do catalisador após calcinação e redução. A Figura 1 mostra uma vista do suporte, enquanto que a Figura 2 mostra uma vista ampliada da espuma assim obtida.

A reação de síntese de Fischer-Tropsch é realizada sob as seguintes condições:

- pressão total: 40 atmosferas
- temperatura de reação: 220°C
- volume de catalisador: 18 cc
- massa de catalisador (suporte + fase ativa): 4,0 g
- massa de fase ativa: 0,4 g
- 200 cc/min de H_2+CO
- sem diluição com Ar
- proporção molar de H_2/CO de 2
- tempo de contato reagentes/catalisador: 5,5 segundos (GHSV de 660 h^{-1})
- WHSV: 14,3 h^{-1}

As seguintes produtividades de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos C_{4+} são obtidas:

- STY_{HC} = 7,0 h^{-1}
- STY_{C4+} = 6,58 h^{-1}

Exemplo 3 (Invenção)

O mesmo procedimento é seguido conforme no exemplo 2, mas sob as seguintes condições:

- pressão total: 40 atmosferas
- temperatura de reação: 230°C
- volume de catalisador: 18 cc
- massa de catalisador (suporte + fase ativa): 3,48 g
- fase ativa: 0,34 g
- 200 cc/min de H_2+CO
- proporção molar de H_2/CO de 2
- tempo de contato reagentes/catalisador: 5,5 segundos (GHSV de 660 h^{-1})
- WHSV: 16,4 h^{-1}

As seguintes produtividades de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos C_{4+} são obtidas:

- STY_{HC} = 7,25 h^{-1}
- STY_{C4+} = 5,41 h^{-1}

Exemplo 4 (Invenção)

O mesmo procedimento é seguido conforme no exemplo 2, mas sob as seguintes condições:

- pressão total: 40 atmosferas
- temperatura de reação: 240°C
- volume de catalisador: 18 cc
- massa de catalisador: 3,48 g

- 350 cc/min de H_2+CO
- proporção molar de H_2/CO de 2
- tempo de contato reagentes/catalisador: 3,1 segundos (GHSV de 1160 h^{-1})
- WHSV: 28,7 h^{-1}

As seguintes produtividades de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos C_{4+} são obtidas:

- STY_{HC} = 40 h^{-1}
- STY_{C4+} = 14 h^{-1}

Exemplo 5 (Invenção)

O mesmo procedimento é seguido conforme no exemplo 2, mas o catalisador é dopado dessa vez com 2% de Zr. O procedimento de impregnação é o mesmo conforme no exemplo 1, o sal de zircônio sendo $ZrO(NO_3)_2$.

O mesmo procedimento é seguido conforme no exemplo 2, mas sob as seguintes condições:

- pressão total: 40 atmosferas
- temperatura de reação: 220°C
- volume de catalisador: 36 cc
- massa de catalisador: 8,35 g
- 200 cc/min de H_2+CO
- proporção molar de H_2/CO de 2
- tempo de contato de reagentes/catalisador: 10,9 segundos (GHSV de 330 h^{-1})

- WHSV: 6,8 h^{-1}

As seguintes produtividades de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos C_{4+} são obtidas:

- STY_{HC} = 6,35 h^{-1}
- STY_{C4+} = 6,0 h^{-1}

Exemplo 6 (Invenção)

O mesmo procedimento é seguido conforme no exemplo 2, mas o catalisador é esmagado dessa vez e não está na forma de uma espuma macroscópica. Antes do esmagamento, a espuma é impregnada através do método de imersão conforme descrito acima com uma solução contendo uma quantidade adequada de um sal de cobalto (nitrato de cobalto). Após secagem, seguido por um tratamento por calor, a espuma contendo a fase ativa à base de cobalto é esmagada e, então, testada na reação de FT. O fator de redução volumétrica está entre 4 e 6. O mesmo procedimento é seguido conforme no exemplo 2, mas sob as seguintes condições:

- pressão total: 40 atmosferas
- temperatura de reação: 220°C
- volume de catalisador: 37 cc
- massa de catalisador (suporte + fase ativa): 22,7 g
- massa de fase ativa: 2,3 g
- 400 cc/min de H_2+CO
- proporção molar de H_2/CO de 2

- tempo de contato reagentes/catalisador: 5,5 segundos (GHSV de 650 h^{-1})
- WHSV: 5,0 h^{-1}

As seguintes produtividades de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos C_{4+} são obtidas:

- STY_{HC} = 3,71 h^{-1}
- STY_{C4+} = 2,69 h^{-1}

REIVINDICAÇÕES

1. Método para conversão de monóxido de carbono em hidrocarbonetos C_{2+} na presença de hidrogênio e de um catalisador **caracterizado pelo** fato de compreender um metal em um reator contendo o referido catalisador suportado em um suporte à base de espuma de carbeto de silício, implementado nas seguintes condições de operação:

- GHSV entre 100 e 5000 h^{-1}; e

- WHSV entre 1 e 100 h^{-1}.

2. Método para conversão de monóxido de carbono em hidrocarbonetos C_{2+} na presença de hidrogênio e de um catalisador **caracterizado pelo fato de** compreender um metal em um reator multitubular contendo o referido catalisador suportado em um suporte contendo uma espuma de carbeto de silício.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado pelo fato de** ser implementado sob as seguintes condições de operação:

- GHSV entre 100 e 5000 h^{-1}; e

- WHSV entre 1 e 100 h^{-1}.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado pelo** fato da espuma de carbeto de silício compreender mais de 50% em peso de carbeto de silício na forma beta.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado pelo** fato do suporte de catalisador conter de 50 a substancialmente 100% em peso de carbeto de beta-silício e, de preferência, substancialmente 100% do referido carbeto de silício.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado pelo** fato da espuma ter aberturas de poro entre 300 e 5000 μm, vantajosamente entre 1000 e 3000 μm.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **caracterizado pelo** fato da espuma ser rígida.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado pelo** fato da porosidade de abertura da espuma de SiC variar entre 30 e 90%, particularmente entre 50 e 85%.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de ser implementado sob as seguintes condições de operação:

- GHSV entre 150 e 2000 h^{-1}; e
- WHSV entre 1, vantajosamente 5, e 50 h^{-1}.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de ser implementado sob as seguintes condições de operação:

- produtividade de hidrocarbonetos acima de 3 h^{-1}; e

- produtividade de hidrocarbonetos C_{4+} acima de 3 h^{-1}.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado pelo** fato de ser implementado sob as seguintes condições de operação:

- produtividade de hidrocarbonetos entre 5 e 100 h^{-1}; e
- produtividade de hidrocarbonetos C_{4+} entre 5 e 50 h^{-1}.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, **caracterizado pelo** fato de ser implementado sob as seguintes condições de operação:

- pressão total: 10 a 100 atmosferas;
- temperatura de reação: 160 a 260°C, de preferência 160 a 250°C; e
- proporção de H_2/CO do gás de síntese entre 1,2 e 2,8.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, **caracterizado pelo** fato de ser implementado sob as seguintes condições de operação:

- pressão total: 20 a 50 atmosferas;
- temperatura de reação: 180 a 230°C;
- proporção de H_2/CO do gás de síntese inicial entre 1,7 e 2,3.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, **caracterizado pelo** fato do reator conter uma parte na qual o catalisador é suportado em um suporte à base de espuma de carbeto de silício rígida e uma parte na

qual o catalisador é suportado em um suporte na forma de grãos ou extrudatos.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, **caracterizado pelo** fato de ser implementado em fluxo ascendente no reator.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, **caracterizado pelo** fato de ser implementado em fluxo descendente no reator.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, **caracterizado pelo** fato do catalisador conter de 1 a 50%, mais particularmente de 3 a 30% em peso, vantajosamente de 3 a 20% em peso de um ou mais metais do grupo consistindo de cobalto, ferro e rutênio.

18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17, **caracterizado pelo** fato do catalisador conter um promotor selecionado do grupo consistindo de Zr, K, Na, Mn, Sr, Cu, Cr, W, Re, Pt, Ir, Rh, Pd, Ru, Ta, V, Mo e misturas dos mesmos, de preferência Mo e Zr.

19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, **caracterizado pelo** fato do reator ser um reator multitubular contendo mais de 10 e, de preferência, mais de 100 tubos, particularmente entre 1000 e 100000 tubos.

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, **caracterizado pelo** fato da espuma ter um

gradiente de tamanho de poro.

21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 20, **caracterizado pelo** fato da espuma ser esmagada.

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 20, **caracterizado pelo** fato do reator ser equipado com um trocador de calor embutido.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 22, **caracterizado pelo** fato de compreender uma etapa de aprimoramento para produção de combustível para motor.

Fig. 1

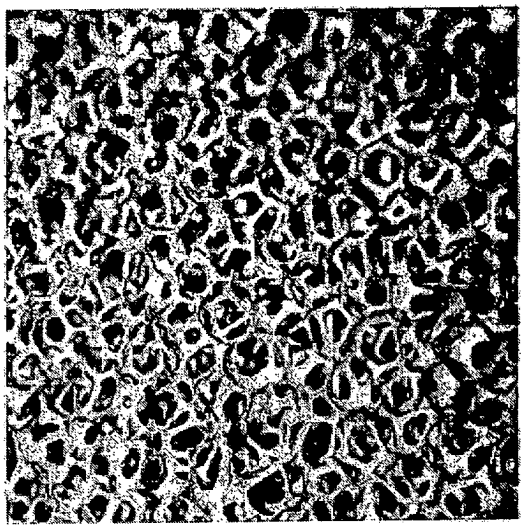


Fig. 2



Fig. 3

Exemplo 1

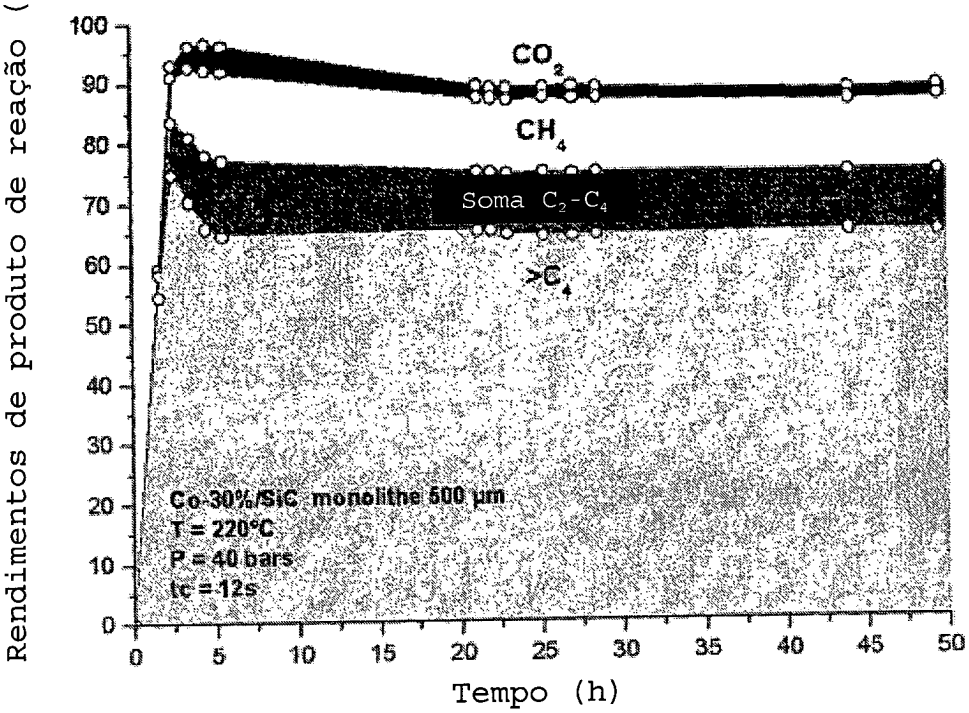


Fig. 4
Exemplo 2

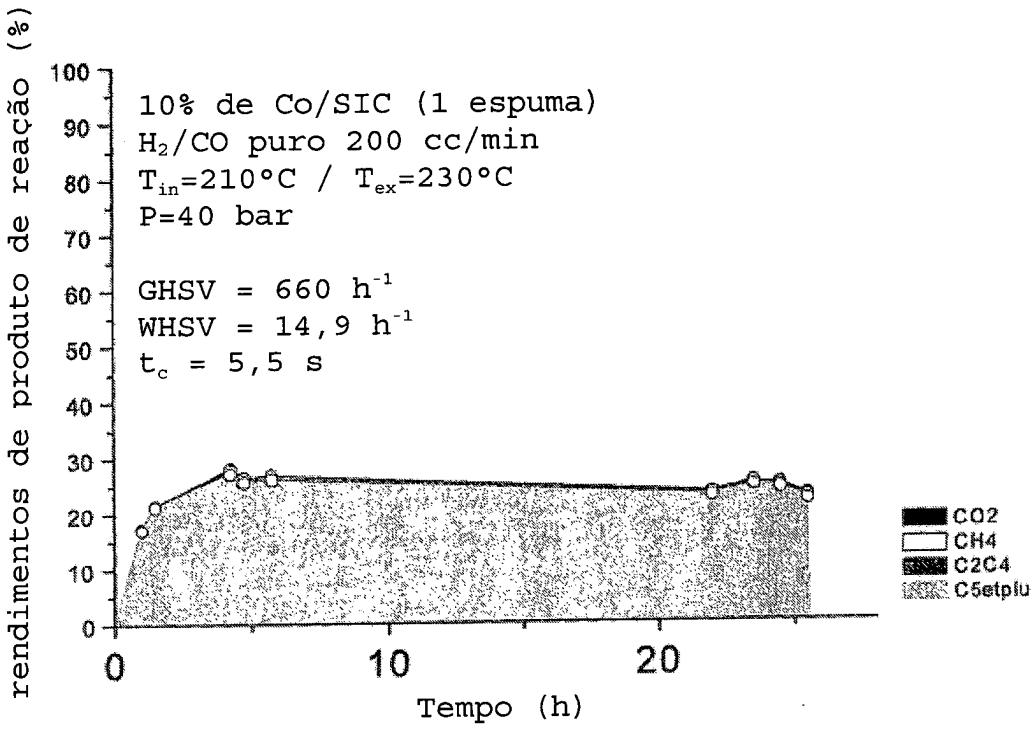


Fig. 5

Exemplo 3

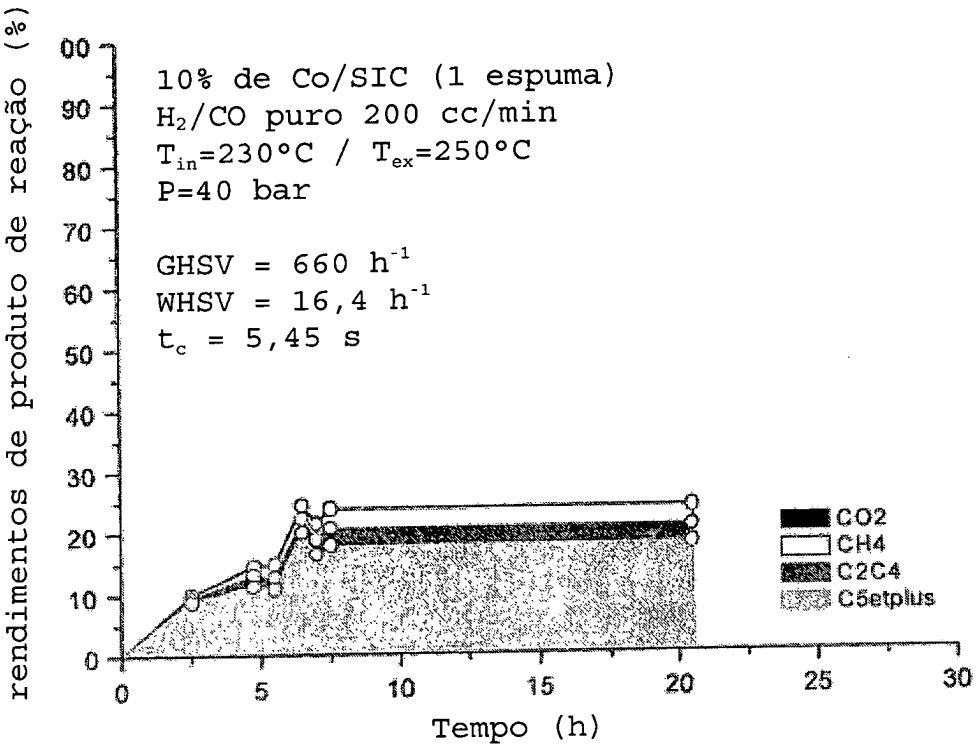


Fig. 6

Exemplo 4

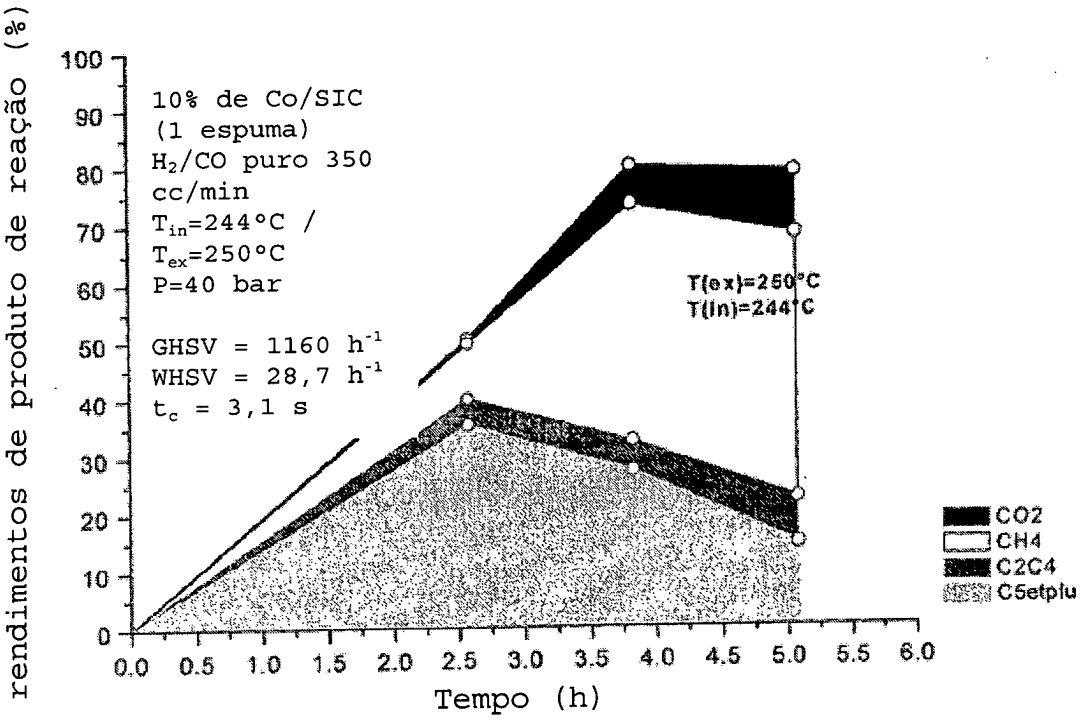


Fig. 7

Exemplo 5

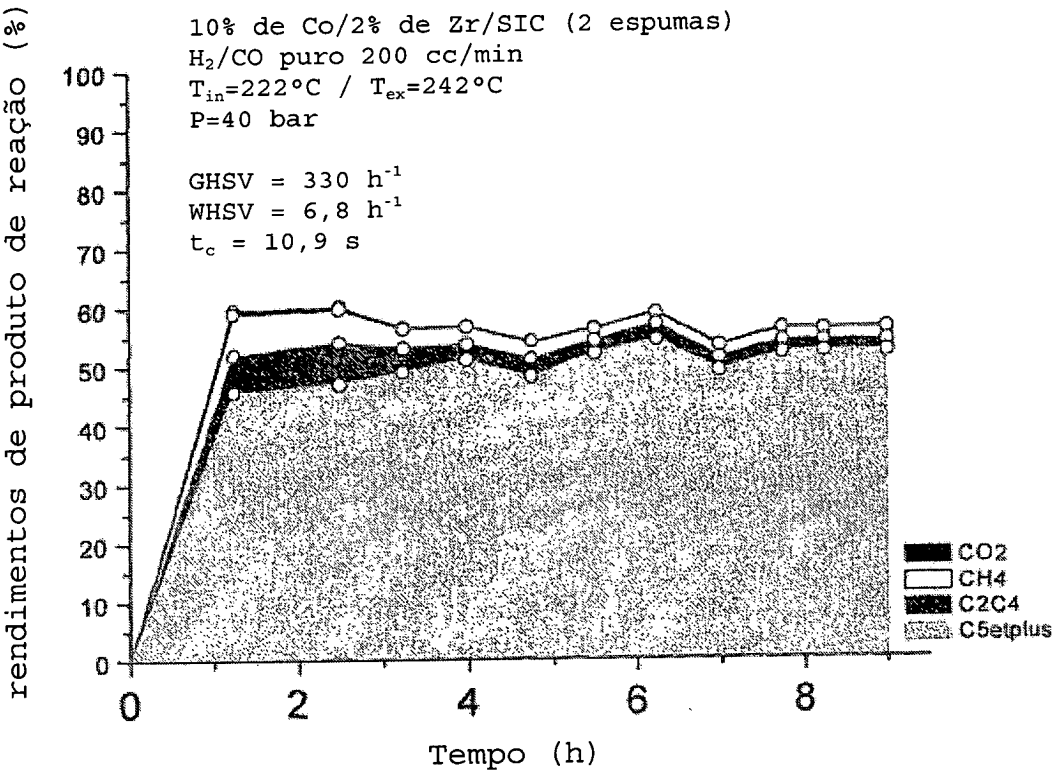
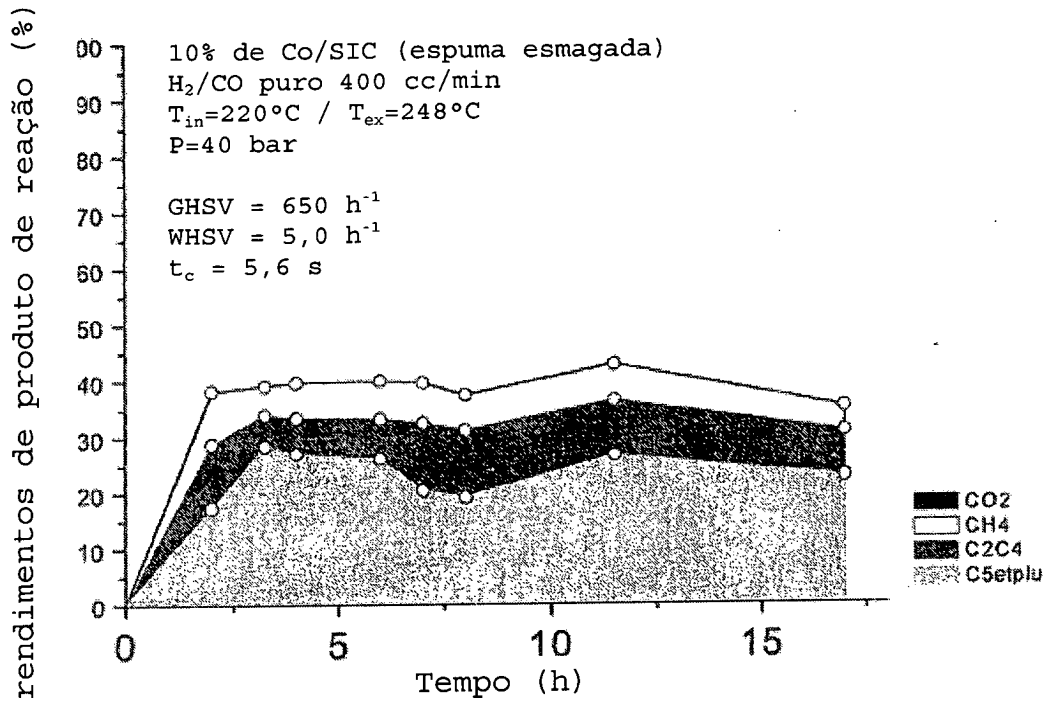


Fig. 8

Exemplo 6



PI0613019-4

Resumo da Patente de Invenção para: "**MÉTODO DE CONVERSÃO DE UM GÁS DE SÍNTESE EM HIDROCARBONETOS NA PRESENÇA DE ESPUMA DE SiC**".

A invenção se refere a um método de conversão de monóxido de carbono em hidrocarbonetos C_2^+ na presença de hidrogênio e um catalisador contendo um metal (opcionalmente com promotor adicionado), o qual é colocado em um reator multitubular no qual os tubos contêm o catalisador o qual é suportado por um suporte que é à base de uma espuma de célula dura de carbeto de silício.