



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900510790
Data Deposito	11/04/1996
Data Pubblicazione	11/10/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	B		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI UN CATALIZZATORE UTILE PER LA
CONVERSIONE DI GAS DI SINTESI

17 APR 1998

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di un catalizzatore ed il suo uso nella conversione di gas di sintesi secondo il processo FISCHER TROPSCH, ossia nella preparazione di idrocarburi prevalentemente liquidi a partire da miscele di CO e H₂.

Più in particolar modo, la presente invenzione ha per oggetto un procedimento per la preparazione di un catalizzatore comprendente, sostanzialmente, Co, Ru ed un terzo elemento scelto tra Scandio ed Ittrio, il suddetto catalizzatore essendo supportato su di un supporto inerte.

La scelta del cobalto è dovuta al fatto che questo favorisce la formazione di prodotti saturi ad alto peso molecolare ad una temperatura più bassa, rispetto ad esempio ai sistemi basati sul ferro.

L'utilizzo di catalizzatori a base di cobalto risale ai primi lavori di Fischer nel 1932 (H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson, "The Fischer Tropsch and Related Synthesis", John Wiley & son, Inc., New York, 1951) il quale sviluppò il sistema Co/ThO₂/MgO/kieselguhr.

Successivamente l'evoluzione di tali sistemi ha condotto all'individuazione di vari promotori da accoppiare al cobalto al fine di incrementare la selettività ad

idrocarburi ad elevato peso molecolare, ciò soprattutto nell'ultimo ventennio. Infatti l'incremento del prezzo del greggio degli anni '70, ha incentivato l'esplorazione di altre vie per la produzione di combustibili liquidi e chemicals.

US-A-4,088,671 descrive un catalizzatore per Fischer-Tropsch avente come ingredienti attivi Cobalto e Rutenio, il primo essendo presente in quantità maggiore rispetto al secondo.

US-A-4,413,064 descrive un catalizzatore per reattore a letto fisso essenzialmente costituito da cobalto, rutenio ed ossido di torio o di lantanio, supportato su allumina, preparato mediante impregnazione dell'allumina con una soluzione acquosa di sale di cobalto ed una successiva impregnazione organica non-acquosa di un sale di rutenio ed un sale di un metallo del Gruppo IIIB o IVB. Fra i metalli di questi gruppi, US'064 elenca anche Scandio, Ittrio, anche se i preferiti sono Torio, Lantanio. Il suddetto catalizzatore è particolarmente efficace nella conversione di gas di sintesi a dare un prodotto idrocarburico ad alto contenuto di paraffine aventi punto di ebollizione nel campo del diesel fuel, ossia C9-C21. US'064 non dà indicazioni sulla capacità dei catalizzatori descritti a dare idrocarburi più pesanti, processo preferibile rispetto a quello che porta ad idrocarburi aventi punto di ebollizione nell'intervallo

del diesel fuel.

E' stato ora trovato un procedimento per la preparazione di una catalizzatore supportato su di un materiale inerte, il suddetto catalizzatore essendo essenzialmente costituito da una quantità maggiore di cobalto e da quantità minori di rutenio e di un terzo elemento scelto tra scandio ed ittrio, particolarmente efficace nella conversione di gas di sintesi a prodotti idrocaburici contenenti quantità rilevanti di idrocarburi aventi un numero di atomi di carbonio maggiore od uguale a 22.

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di un catalizzatore comprendente un supporto inerte scelto tra almeno un ossido di almeno un elemento scelto tra Si, Ti, Al, Zr, Zn, Mg, Sn, preferibilmente silicio, e, sotto forma di elementi o sotto forma di ossidi, una quantità maggiore di cobalto e quantità minori di rutenio e di un terzo elemento scelto tra scandio ed ittrio, caratterizzato dal fatto di comprendere almeno i seguenti stadi:

- 1) produzione di un primo precursore catalitico (A) contenente cobalto ed almeno parte del supporto inerte, mediante deposizione di cobalto sul supporto inerte; successiva calcinazione, riduzione e passivazione del supporto inerte contenente cobalto;
- 2) produzione di un secondo precursore catalitico (B)

MF

contenente cobalto, rutenio ed almeno parte del supporto inerte, mediante deposizione di Rutenio sul primo precursore catalitico (A); successiva calcinazione, riduzione e passivazione del supporto inerte contenente cobalto e rutenio;

3) produzione del catalizzatore finale mediante deposizione di un elemento scelto tra scandio ed ittrio sul precursore catalitico (B); successiva calcinazione, riduzione e passivazione del supporto inerte contenente cobalto, rutenio ed il terzo elemento.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione il catalizzatore ottenibile secondo il processo soprariportato.

Nel processo oggetto della presente invenzione, lo stadio 1 consiste in una iniziale deposizione di cobalto su almeno una parte del supporto inerte, preferibilmente su tutto il supporto inerte. Tale deposizione, come la deposizione di rutenio nello stadio 2 e del terzo elemento nello stadio 3, può essere effettuata secondo varie tecniche note agli esperti del ramo, ad esempio lo scambio, l'impregnazione, l'impregnazione a secco (detta anche dell'incipiente imbibizione), la precipitazione, la gelazione ed il miscelamento meccanico. Nella forma di attuazione preferita, la deposizione di cobalto nello stadio 1 viene realizzata mediante la tecnica dell'impregnazione a secco. Secondo

questa tecnica il materiale da impregnare viene posto a contatto con un volume di soluzione all'incirca uguale al volume dei pori.

Nello stadio 1, è preferibile utilizzare soluzioni acquose di sali di cobalto. Possono essere utilizzati come sali di cobalto sali di cobalto di qualsiasi tipo, ad esempio gli alogenuri, il nitrato, l'acetato, l'ossalato, il solfato, il complesso formato con l'acido ossalico e gli ossalati, il complesso formato con l'acido lattico e i lattati, il complesso formato con l'acido tartarico e i tartrati, il complesso formato con un altro poliacido o idrossiacido e i relativi sali, il complesso formato con gli acetilacetoni.

Dopo aver depositato sul supporto inerte la quantità desiderata di sale di cobalto, preferibilmente di nitrato di cobalto, si procede ad uno stadio di calcinazione, seguito da uno di riduzione e da uno di passivazione. Opzionalmente, prima della calcinazione il supporto impregnato viene sottoposto ad essiccamento allo scopo di eliminare gran parte dell'acqua. Questo essiccamento può essere effettuato dapprima a temperature da 10 a 30°C e successivamente a temperature da 100 a 120°C, preferibilmente in corrente di gas.

Nello stadio 1 la calcinazione viene effettuata alla temperatura da 300°C a 500°C, preferibilmente da 350°C a

450°C, in ambiente di aria allo scopo di eliminare tutti i residui organici.

Il prodotto così calcinato viene quindi sottoposto ad uno stadio di riduzione in ambiente essenzialmente costituito da idrogeno, ad una temperatura da 300 a 500°C, più preferibilmente da 350 a 450°C. E' preferibile portare il substrato da calcinare a questa temperatura in modo graduale, ad esempio con una velocità di riscaldamento da 3 a 20°C/minuto. Usualmente lo stadio di riduzione viene portato a termine, alla temperatura soprariportata, in un tempo da 10 a 20 ore e con un flusso di H₂ da 1 a 3 litri/ora per grammo di catalizzatore.

Al termine dello stadio di riduzione, si procede ad uno stadio di passivazione in presenza di Ossigeno diluito con un gas inerte, usualmente azoto, preferibilmente effettuato ad una temperatura da 10°C a 80°C. Utilizzando, ad esempio, azoto contenente 1-2% di O₂ (flusso di 2 litri/ora), il suddetto stadio può avere una durata da 1 a 5 ore a 25°C.

Risulta evidente che al termine della riduzione (e ovviamente prima della passivazione), il campione deve essere raffreddato.

Il secondo stadio del processo della presente invenzione consiste nel depositare rutenio sul precursore catalitico (A) ottenuto al termine dello stadio 1.

A differenza dallo stadio 1, in questo caso è

M

preferibile depositare il rutenio mediante la tecnica dell'impregnazione utilizzando soluzioni organiche di sali di rutenio. Ad esempio è possibile utilizzare Rutenio nitrato sciolto in acetone e/o etanolo.

Come per lo stadio 1, dopo aver depositato il rutenio si procede ad uno stadio di calcinazione, seguito da uno di riduzione e quindi di passivazione. In questo caso, tuttavia, è preferibile effettuare lo stadio di calcinazione ad una temperatura leggermente inferiore rispetto alla temperatura di calcinazione dello stadio 1, vale a dire da 200° a 400°C, preferibilmente da 250°C a 350°C. La riduzione e la passivazione sono effettuate invece alle stesse condizioni di temperatura dello stadio 1.

Al termine del secondo stadio di reazione si ottiene il precursore catalitico (B) essenzialmente costituito da cobalto e rutenio depositati sul supporto inerte.

Il terzo ed ultimo stadio del processo della presente invenzione consiste nel depositare sul precursore (B), ottenuto al termine del secondo stadio, un terzo elemento scelto tra ittrio e scandio. In una delle forme di attuazione, si usa un nitrato di Scandio o Ittrio sciolti in solvente scelto tra acetone, alcoli inferiori, acqua e relative miscele. Per quanto concerne la calcinazione, la riduzione e la passivazione, si procede nelle stesse condizioni descritte per lo stadio 2. La composizione

11

catalitica ottenibile secondo il procedimento della presente invenzione contiene Co (in forma metallica o sotto forma di derivato), Ru (in forma metallica o sotto forma di derivato) ed almeno un terzo elemento addizionale (ancora come metallo o sotto forma di derivato) scelto fra Sc e Y, tutti questi elementi essendo dispersi su un supporto e, quando presenti come derivati, la forma ossido essendo la preferita.

Come detto precedentemente, tale supporto è costituito da almeno un ossido scelto fra almeno uno dei seguenti elementi: Si, Ti, Al, Zr, Zn, Mg, Sn. Nella forma di attuazione preferita il supporto inerte è silice.

Il contenuto dei suddetti elementi nel catalizzatore finale, espresso come forma metallica degli stessi e definito come percentuale in peso rispetto al peso del catalizzatore, varia nei seguenti intervalli:

Elemento	Intervallo	Intervallo preferito
Co	1-50 %	5-35 %
Ru	0.05-5 %	0.1-3 %
Terzo	0.05-5 %	0.1-3 %

Come detto, la presente invenzione si riferisce anche ad un processo per la preparazione di idrocarburi del gas di sintesi in presenza del sistema catalitico precedentemente descritto.

Per quanto riguarda la sintesi di Fischer-Tropsch,

11

questa può essere intesa come il processo di idrogenazione del monossido di carbonio per produrre idrocarburi superiori a catena in prevalenza lineare. Nella sintesi di Fischer-Tropsch le selettività dei prodotti idrocarburici sono determinate dalla capacità del catalizzatore di favorire la reazione di propagazione della catena idrocarburica nei confronti di quella di terminazione. La distribuzione dei prodotti idrocarburici può essere descritta da un meccanismo di crescita tipo "polimerizzazione" elaborato da Schultz e Flory (P. Biloen, W.M.H. Sachtler, Advance in Catalysis, Vol. 30, pp. 169-171, Academic Press, New York, 1981) e adattato alla sintesi considerata da Anderson (R.B. Anderson, Catalysis, Vol. IV, P.H. Emmett ed., Reinhold, New York, 1956). Il modello denominato Anderson-Schulz-Flory (ASF) è elaborato su basi statistiche in funzione della probabilità di crescita della catena, alfa (α), ed impone tre condizioni:

1. la crescita della catena deve avvenire per addizione di specie intermedie ad un solo atomo di carbonio;
2. la terminazione deve avvenire attraverso un desorbimento semplice dalla catena, ad es. estrazione di idrogeno;
3. il fattore di crescita è indipendente dalla lunghezza di catena.

La rappresentazione matematica è la seguente:

$$W_n = (1 - \alpha)^2 \alpha^{(n-1)}$$

my

dove n è il numero di atomi di carbonio nel prodotto, W_n è la frazione in peso del prodotto ed α il fattore di crescita, che può assumere valori fra 0 ed 1.

Dall'espressione in forma logaritmica:

$$\log W_n/n = n \log \alpha + \log[(1-\alpha)^2/\alpha]$$

si può ricavare α come pendenza della relazione lineare fra $\log W_n/n$ e n .

I valori del fattore di crescita α sono influenzati sia dalle condizioni di reazione che dalla composizione del catalizzatore. In generale un abbassamento della temperatura di reazione porta ad un incremento nella selettività ad idrocarburi liquidi (C_{5+}) ma ad un inevitabile decremento della conversione del syngas (conv. CO). Esistono quindi dei limiti di selettività e conversione dettati da considerazioni economiche che impongono precisi campi di praticabilità alle condizioni di reazione da impiegarsi. Tali limiti possono essere oltrepassati con l'utilizzo di sistemi catalitici particolarmente selettivi nei confronti delle frazioni idrocarburiche ad elevato peso molecolare (ad esempio C_{25+}), già a basse temperature.

La presente invenzione si riferisce pertanto ad una composizione catalitica che permette di convertire la miscela di CO e H_2 , nota come gas di sintesi, in idrocarburi essenzialmente saturi e lineari aventi un tenore in C_{25+} dal 22.5 al 31% peso e con valori del fattore di crescita α

superiori a 0.90.

Le condizioni di impiego di tali catalizzatori sono, a loro volta, quelle note nello stato della tecnica per la realizzazione della sintesi di Fischer-Tropsch.

La conversione del gas di sintesi in idrocarburi avviene ad una pressione usualmente compresa tra 0.1 e 15 MPa, preferibilmente da 1 a 10 MPa, ad una temperatura generalmente compresa nell'intervallo da 150°C a 350°C, preferibilmente da 170 a 300°C.

La velocità volumetrica oraria è generalmente da 100 a 20000, preferibilmente da 400 a 5000, volumi di gas di sintesi per volume di catalizzatore e per ora; il rapporto H_2/CO nel gas di sintesi è generalmente da 1:2 a 5:1, preferibilmente da 1.2:1 a 2.5:1.

Il catalizzatore può essere impiegato sotto forma di polvere fine (10-700µm circa) oppure sotto forma di particelle aventi un diametro equivalente da 0.7 a 10 mm, rispettivamente in presenza di una fase liquida (nelle condizioni operative) e di una fase gassosa, oppure di una fase gassosa. La fase liquida può essere costituita da almeno un idrocarburo avente almeno 5, preferibilmente almeno 10, atomi di carbonio per molecola. Nella forma di attuazione preferita, la fase liquida è essenzialmente costituita dallo stesso prodotto di reazione.

A puro titolo esemplificativo, si può menzionare che i

111

catalizzatori secondo la presente invenzione possono essere impiegati in un reattore a letto fisso, alimentato in continuo con una miscela di CO e H₂ e gestito alle seguenti condizioni:

- temperatura di reazione 200-215 °C
- pressione di reazione 20 bar
- velocità spaziale 500 h⁻¹
- miscela H₂/CO 2/1

Seguendo tali condizioni, sono stati valutati i catalizzatori preparati negli esempi da 1 a 6, le cui composizioni sono riassunte nella tabella 1. I risultati delle prove di reattività sono riportati nella tabella 2.

Esempio 1. Catalizzatore A (Riferimento)

Si utilizza silice avente area superficiale di 300 m²/g, volume specifico dei pori di 1.3 cm³/g, diametro delle particelle di 20 µm, peso specifico di 0.388 g/cc.

La suddetta silice è impregnato a secco con una soluzione nitrica Co(NO₃)₂·6H₂O in due fasi successive, separate da una essiccazione a 120°C per 16 ore, in quantità tali da ottenere una percentuale di Co pari al 15% in peso riferito al totale. La silice così impregnata viene calcinata a 400 °C in aria per 4 ore, quindi trattata in flusso di H₂ a velocità spaziale (GHSV) di 1000 h⁻¹, entro un reattore tubolare a 400°C per 16 ore. Il campione così ridotto viene passivato in miscela (1%)O₂/(99%)N₂ con GHSV a 1000 h⁻¹ per

2 ore a temperatura ambiente.

Sul campione monometallico Co/SiO₂ si aggiunge una soluzione $7.5 \cdot 10^{-3}$ M di Ru(NO₃)₃.xH₂O ottenuta mediante la seguente procedura: precipitazione sotto forma di idrossido a pH=7.2 di RuCl₃.xH₂O, successiva eliminazione dei cloruri, risolubilizzazione in HNO₃ conc. e diluizione in CH₃COCH₃ in rapporto 1:250 v/v.

La soluzione acetonica di rutenio viene aggiunta al campione in quantitativo tale da avere lo 0.2% di Ru in peso riferito al totale. Lo slurry è lasciato in agitazione per 2 ore indi essiccato sotto vuoto a 40°C. Segue una fase di calcinazione in aria a 300°C per 4 ore ed una riduzione/passivazione analoga a quella descritta sopra.

(Catalizzatore A: Co/Ru/SiO₂ 15% Co, 0.2% Ru)

Esempio 2. Catalizzatore B

Per la preparazione del catalizzatore B a 50 g di catalizzatore A viene aggiunta una soluzione di Y(NO₃)₃ 10^{-3} M in acetone in volume tale da ottenere una percentuale in peso finale di ittrio pari allo 0.2%.

La sospensione così ottenuta viene lasciata in agitazione per due ore e quindi essiccata sotto vuoto a 40°C. Il campione viene calcinato a 300 °C per 4 ore in aria, ridotto a 400°C in H₂ con GHSV uguale a 1000 h⁻¹ e passivato in (1%)O₂/(99%)N₂ con GHSV di 1000 h⁻¹ a temperatura ambiente.

(Catalizzatore B: Co/Ru/Y/SiO₂ 15% Co, 0.2% Ru, 0.2% Y)

Esempio 3. Catalizzatore C

La preparazione del catalizzatore C differisce da quella descritta nell'esempio 2 per l'utilizzo di una soluzione $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-3} M in acetone in volume tale da ottenere una percentuale in peso finale di scandio pari allo 0.2%.

(Catalizzatore B: Co/Ru/Sc/SiO₂ 15% Co, 0.2% Ru, 0.2% Sc)

Esempio 4. Catalizzatore D

La preparazione del catalizzatore D differisce da quella descritta nell'esempio 3 per l'utilizzo di una soluzione di $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-3} M in acetone in volume tale da ottenere una percentuale in peso finale di scandio pari allo 0.5%.

(Catalizzatore D: Co/Ru/Sc/SiO₂ 15% Co, 0.2% Ru, 0.5% Sc).

Esempio comparativo 5. Catalizzatore E

Questo catalizzatore viene preparato secondo la tecnica descritta in US-A-4,413,064, esempio 1.

Come supporto per il catalizzatore vengono utilizzati 100 grammi di gamma-allumina Harshaw (area superficiale = 175 m²/g; volume medio dei pori = 0.5 cm³/g; diametro medio particelle = 40-45 μm; purezza = 99%; peso specifico = 0.884 g/cc) che vengono calcinati a 600°C per 2 ore in flusso di aria.

Viene quindi preparata una soluzione acquosa di cobalto nitrato sciogliendo 87.1 g di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con acqua distillata fino al raggiungimento di 100 cc di volume.

Seguendo la tecnica dell'incipiente imbibizione, si

M

impregna il supporto con questa soluzione lasciandolo successivamente "digerire" per qualche ora e poi lo si essicca per 16 ore a 120°C in stufa.

Si prepara poi una soluzione etanolica 0.1 M di $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e una soluzione acetonica 0.00156 M di $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$. Si prelevano 7.2 cc della prima soluzione diluendoli con etanolo fino a 33.5 cc, e 63.5 cc della seconda portando il volume a 66.5 con acetone. Entrambi vengono versate in un pallone da 250 cc dove sono presenti 50 grammi di campione $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in modo che si raggiunga un rapporto acetone/etanolo di circa 2 ed una quantità di solvente pari a 2 cc per grammo di supporto. Si porta a secco con evaporatore rotante lavorando sotto vuoto e con una temperatura del bagno di circa 35°C. Per completare l'eliminazione del solvente si lascia il campione in stufa per 2 ore a 90°C.

Si ottiene un prodotto avente un contenuto in Co del 15% w/w, di Ru di 0.2% w/w, e di La di 0.2% w/w.

Il campione così preparato viene caricato in un reattore e ridotto con H_2 (35 l/h), secondo il seguente profilo termico:

- 1) si porta la temperatura da 25 a 100°C, con una velocità di 1°C/min, e si mantiene a 100°C per 1 ora;
- 2) con la stessa velocità si sale a 200°C lasciando quindi in isoterma per 2 ore;
- 3) infine si raggiungono i 360°C con una velocità di

10°C/min., e si mantiene a questa temperatura per 16 ore.

La temperatura viene quindi portata a 25°C lasciando il catalizzatore in corrente di azoto. Viene poi passivato con una miscela di aria (1.2 l/h) e azoto (60 l/h) per un periodo di 16 ore.

Esempio comparativo 6. Catalizzatore F

Questo catalizzatore viene preparato secondo la tecnica descritta in US-A-4,413,064, esempio 1.

Come supporto per il catalizzatore vengono utilizzati 25 grammi di silice (avente le caratteristiche riportate nell'esempio 1) che vengono calcinati a 600°C per 2 ore in flusso di aria.

Viene preparata una soluzione acquosa di cobalto nitrato sciogliendo 21.77 g di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con H_2O distillata fino al raggiungimento di 45 cc di volume.

Seguendo la tecnica dell'incipiente imbibizione, si impregna il supporto con questa soluzione lasciandolo successivamente "digerire" per qualche ora e poi la si essicca per 16 ore a 120°C in stufa.

Si prepara poi una soluzione etanolica 0.1 M di $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e una soluzione acetonica 0.0152 M di $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$. Si prelevano 5.5 cc della prima soluzione diluendoli con etanolo fino a 25 cc, e 50 cc della seconda. Entrambe vengono versate in un pallone da 250 cc dove sono presenti 38 grammi di campione Co/SiO_2 in modo che si raggiunga un

/

rapporto acetone/etanolo di circa 2 ed una quantità di solvente pari a 2 cc per grammo di supporto. Si porta a secco con rotavapor lavorando sotto vuoto e con una temperatura del bagno di circa 35°C. Per eliminare completamente il solvente si lascia il campione in stufa per 2 ore a 90°C. Il catalizzatore ha un contenuto in Co del 15% w/w, in Ru di 0.2% w/w e di La di 0.2% w/w.

Il campione così preparato viene caricato in un reattore e ridotto con H₂ (27 l/h) secondo il seguente profilo:

- 1) si porta la temperatura da 25 a 100°C, con una velocità di 1°C/min, e quindi mantenendo questa temperatura per 1 ora;
- 2) con la stessa velocità si sale a 200°C lasciando in isoterma per 2 ore;
- 3) si raggiungono infine i 360°C, con una velocità di 10°C/min, per 16 ore.

La temperatura viene quindi portata a 25°C lasciando il catalizzatore in corrente di azoto. Viene poi passivato con una miscela di aria (0.9 l/h) e azoto (45.6 l/h) per un periodo di 16 ore.

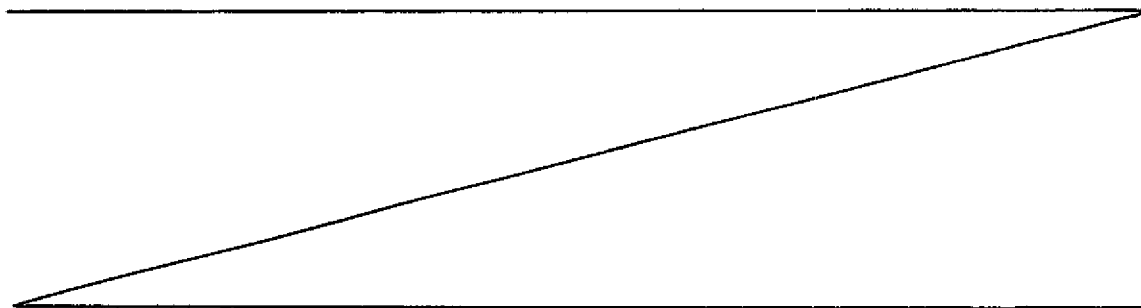


TABELLA 1

Esempio	Catalizzatore	% Co	%Ru	M	%M	Supporto
1 comp.	A	15	0.2	---	---	SiO ₂
2	B	15	0.2	Y	0.2	SiO ₂
3	C	15	0.2	Sc	0.2	SiO ₂
4	D	15	0.2	Sc	0.5	SiO ₂
5 comp.	E	15	0.2	La	0.2	Al ₂ O ₃
6 comp.	F	15	0.2	La	0.2	SiO ₂

TABELLA 2

	Catal. A (comp.)		Catal. B.		Catal. C.		Catal. D.		Catal. E (comp.)	Catal. F (comp.)
	200	215	200	205	205	215	205	215	200	205
T (°C)										
Conv. CO %	51.69	64.96	72.25	70.12	66.17	84.12	71.68	91.43	72.68	63.86
C ₂ . (g/kgH)	86.7	101.3	98.44	92.0	96.6	123.4	108.2	108.6	102.5	98.78
alfa	0.83	0.88	0.93	0.92	0.93	0.91	0.91	0.91	0.89	0.82
Cl-C4 (%)	13.59	22.04	16.5	21.54	20.9	16.7	20.25	20.95	14.44	17.3
ClO-C24	44.67	46.63	45.05	42.5	40.8	48.1	44.32	45.23	53.18	59.66
C ₂₅ -	10.31	22.68	31.2	26.25	26.93	22.66	25.86	24.01	20.56	6.96
C ₅ .	87.75	79.1	85.24	80.05	80.88	84.98	80.81	80.5	87.16	84.83

CO/H₂ = 1/2; GHSV = 500 h⁻¹; P = 20 bar

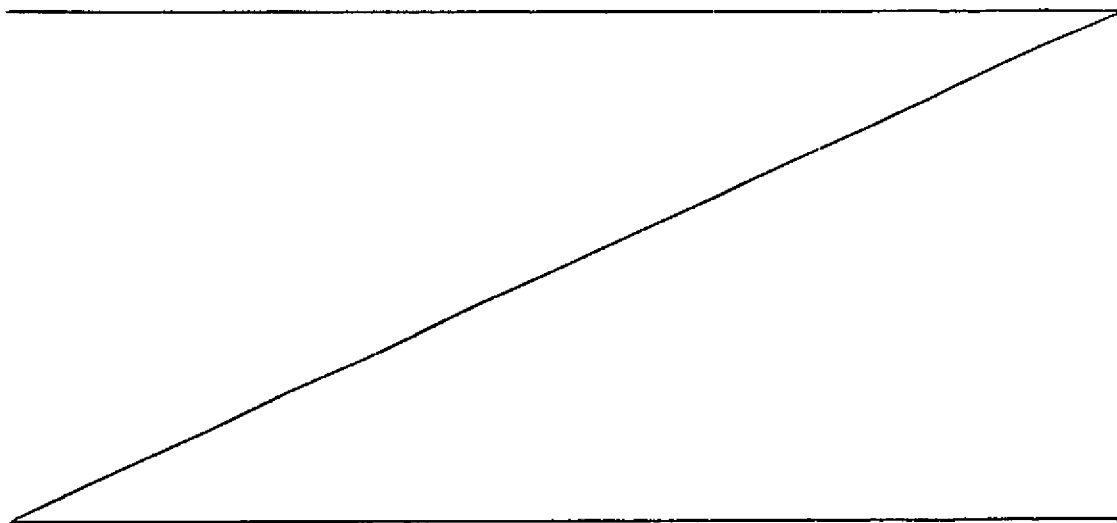
MM

Da un confronto tra il catalizzatore privo del terzo elemento (catalizzatore comparativo A) e i catalizzatori della presente invenzione (B, C e D), risulta evidente che il sistema a tre elementi risulta più attivo operando a temperature più basse, con un valori di α e di selettività a C_{25} superiori.

Pressoché uguali tra loro risultano le attività dei catalizzatori della presente invenzione.

Comparando il catalizzatore E (supportato su allumina) con i catalizzatori della presente invenzione, si nota come il catalizzatore E dia luogo a più bassi valori di α e di selettività a idrocarburi pesanti.

Infine il catalizzatore del sistema comparativo F (supportato su silice come i sistemi catalitici della presente invenzione) evidenzia un decremento molto forte nei valori di α e di selettività a C_{25} rispetto ai catalizzatori della presente invenzione.





RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un catalizzatore comprendente un supporto inerte scelto tra almeno un ossido di almeno un elemento scelto tra Si, Ti, Al, Zr, Zn, Mg, Sn e, sotto forma di elementi o sotto forma di ossidi, una quantità maggiore di cobalto e quantità minori di rutenio e di un terzo elemento scelto tra scandio ed ittrio, caratterizzato dal fatto di comprendere almeno i seguenti stadi:

1) produzione di un primo precursore catalitico (A) contenente cobalto ed almeno parte del supporto inerte, mediante deposizione di cobalto sul supporto inerte; successiva calcinazione, riduzione e passivazione del supporto inerte contenente cobalto;

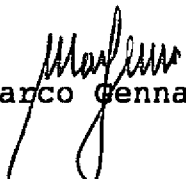
2) produzione di un secondo precursore catalitico (B) contenente cobalto, rutenio ed almeno parte del supporto inerte, mediante deposizione di Rutenio sul primo precursore catalitico (A); successiva calcinazione, riduzione e passivazione del supporto inerte contenente cobalto e rutenio;

3) produzione del catalizzatore finale mediante deposizione di un elemento scelto tra scandio ed ittrio sul precursore catalitico (B); successiva calcinazione, riduzione e passivazione del supporto inerte contenente cobalto, rutenio ed il terzo elemento.

- 
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il supporto inerte è silice.
 3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore ha un contenuto in cobalto da 1% a 50 % peso, un contenuto in Rutenio da 0.05% a 5% peso, ed un contenuto nel terzo elemento scelto tra Scandio ed Ittrio da 0.05% a 5%.
 4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il cobalto è contenuto in quantità da 5% a 35%, il Rutenio in quantità da 0.1% a 3%, il terzo elemento da 0.1% a 3% peso.
 5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio 1 il cobalto viene depositato sulla totalità del supporto inerte.
 6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio 1 la calcinazione è effettuata da 350°C a 450°C, mentre negli stadi 2 e 3 la calcinazione è effettuata ad una temperatura da 250 a 350°C.
 7. Catalizzatore ottenibile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6.
 8. Processo per la sintesi di idrocarburi essenzialmente lineari e saturi a partire da gas di sintesi essenzialmente costituito da CO e H₂, comprendente il far reagire tale miscela con un catalizzatore preparato secondo una

o più delle rivendicazioni da 1 a 6, ad una pressione da 0.1 a 15 MPa, la temperatura essendo da 150°C a 350°C, ad una velocità volumetrica oraria da 100 a 20000 volumi di gas di sintesi per volume di catalizzatore e per ora, il rapporto molare H_2/CO nel gas di sintesi essendo da 1:2 a 5:1.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la pressione è 1 a 10 MPa, la temperatura da 170 a 300°C, la velocità volumetrica oraria da 400 a 5000 volumi di gas di sintesi per volume di catalizzatore e per ora, il rapporto H_2/CO nel gas di sintesi è generalmente da 1.2:1 a 2.5:1.


Il Mandatario Dr. Marco Gennari


11 APR. 1996

