



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

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101997900608373</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>03/07/1997</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>03/01/1999</b>

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

Titolo

COMPOSIZIONE CATALITICA UTILE NEL PROCESSO DI FISCHER-TROPSCH

AGIP PETROLI, INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, AGIP  
S.p.A., ENIRICERCHÉ S.p.A.

**Descrizione**

La presente invenzione si riferisce a composizioni catalitiche utili per l'esecuzione di reazioni di preparazione di idrocarburi mediante la cosiddetta sintesi di Fischer-Tropsch; essa si riferisce inoltre al processo catalitico per la preparazione di idrocarburi che ne prevede l'impiego.

In particolar modo, la presente invenzione ha per oggetto una nuova composizione catalitica per la produzione di idrocarburi mediante la sintesi di Fischer-Tropsch contenente Cobalto e promossa da Tantalio, tale composizione essendo ottenuta ponendo a reagire derivati dei summenzionati elementi in presenza di un adatto supporto, secondo quanto meglio specificato nel seguito.

La scelta del cobalto come costituente principale della fase attiva è dovuta al fatto che questo favorisce la formazione di idrocarburi lineari saturi ad alto peso molecolare minimizzando la formazione di composti ossigenati ed olefinici, contrariamente ai ben noti sistemi catalitici a base sul ferro.

L'arte nota riporta numerosi esempi di

MI 97 A 1574

3 LUG. 1997

12)

catalizzatori a base di cobalto utilizzati per la sintesi di prodotti paraffinici a varia distribuzione.

Dai 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), i quali riportavano lo sviluppo di un sistema Co/ThO<sub>2</sub>/MgO supportato su kieselguhr, ad oggi i sistemi brevettati basati sul cobalto sono essenzialmente: Co/Mg/ThO<sub>2</sub> supportato su kieselguhr (1954, Reinpruessen A.G.), Co/MgO supportato su bentonite (1958, M.W. Kellog), Co/Th/Mg (1959, Rurchemie), Co/Th supportato su silica-gel (1960, Esso Res. & Eng.), Co/Mg/Zr/Kieselghur (1968, SU-A-660,324, Zelinskii INST.), Co/Ru/Kieselguhr (1976, US-A-4,088,671 GULF), Co/Zr/SiO<sub>2</sub> (1980, GB-A-2,073,237, Shell), Co/Ru supportato su titania (1988, US-A-4,738,948 Exxon), Co/Re/REO,K supportato su allumina (1988, EP-A-313,375, Statoil), Co/Mo,W/K,Na/SiO<sub>2</sub> (1991, GB-A-2,258,414, IFP), Co/Ru/Cu/K,Sr/SiO<sub>2</sub> (1993, EP-A-581,619, IFP).

L'effetto dei promotori sul sistema a base di cobalto da quanto riportato in letteratura è molteplice; può comunque essere suddiviso in vari

raggruppamenti in relazione alla funzione del promotore (B. Jager, R. Espinoza in *Catalysis Today* 23, 1995, 21-22).

Ad esempio promotori come K, Na, Mg, Sr, Cu, Mo, W e metalli del gruppo VIII essenzialmente incrementano la attività. Ru, Zr, ossidi delle terre rare (REO), Ti aumentano la selettività ad idrocarburi ad alto peso molecolare. Ru, REO, Re, Hf, Ce, U, Th favoriscono la rigenerabilità del catalizzatore.

Fra i vari promotori il rutenio, da solo od accoppiato ad altri elementi, è sicuramente il più utilizzato.

La più recente evoluzione dei sistemi catalitici per la sintesi di idrocarburi ha condotto all'individuazione di vari promotori da accoppiare al cobalto al fine di incrementare sia l'attività di tali sistemi in termini di conversione dei reagenti sia la selettività ad idrocarburi lineari ad elevato peso molecolare. Una tale evoluzione si è prodotta soprattutto nell'ultimo ventennio. L'incremento del prezzo del greggio degli anni '70 ha infatti incentivato l'esplorazione di altre vie per la produzione di combustibili liquidi e chemicals, fra cui la possibilità di trasformare gas di

sintesi in prodotti idrocarburici ad elevato peso molecolare mediante la sintesi di Fischer-Tropsch.

Per quanto riguarda la sintesi di Fischer-Tropsch, questa può essere intesa come il processo di idrogenazione del monossido di carbonio per produrre idrocarburi superiori e molecole ossigenate a catena in prevalenza lineare. La reazione avviene in presenza di una miscela di idrogeno e monossido di carbonio in presenza o meno di diossido di carbonio (cosiddetto gas di sintesi) a temperature inferiori ai 350°C ed a pressioni comprese fra 1 e 100 atm.

L'ampia gamma di catalizzatori e modificazioni degli stessi riportati nell'arte nota e l'ampio spettro di condizioni operative per la reazione di riduzione del monossido di carbonio con l'idrogeno consente una considerevole flessibilità nella selettività dei prodotti, prodotti che vanno dal metano alle cere pesanti con alcoli ed olefine come sottoprodotti. La distribuzione dei prodotti è descrivibile dal noto meccanismo di crescita desunto da una cinetica di polimerizzazione ed elaborato da Anderson Shultz e Flory (P. Biloen, W.M.H. Sachtler, *Advance in Catalysis*, Vol. 30, pp. 169-171, Academic Press, New York, 1981; R.B. Anderson,



Catalysis, Vol. IV, P.H. Emmett ed., Reinhold, New York, 1956). In accordo con questo modello il tentativo di restringere la gamma dei prodotti al fine di massimizzare ad esempio la frazione  $C_5-C_{11}$  (gasoline-range) porta a selettività a metano e frazione  $C_2-C_4$  superiori al 40%. Inoltre i prodotti ottenuti risultano essenzialmente paraffine a catena lineare ed olefine a basso numero di ottano. L'unica possibilità di deviare dalla natura imposta dalla cinetica di polimerizzazione di Fischer-Tropsch è quello di individuare sistemi catalitici non obbedienti a tale meccanismo cinetico. Tipici esempi sono i sistemi sviluppati da Mobil che sostanzialmente accoppiano le proprietà dei catalizzatori di Fischer-Tropsch a quella di shape selectivity delle zeoliti (US-A-4,157,338)

La possibilità di massimizzare la selettività a liquidi pesanti e cere (essenzialmente paraffinici e senza zolfo) offre invece vari vantaggi. In particolare è possibile minimizzare la selettività a metano e frazione gas. Il successivo trattamento (e.g. hydrocracking, hydroisomerization) di tale frazione liquido-solida a carattere paraffinico dà distillati medi di elevata qualità se confrontati con i distillati medi ottenuti dal petrolio (Ball

J., Gas. Matters, April 27 1989, pages 1-8). In questo ambito la tipicità dei catalizzatori a base di cobalto di essere altamente selettivi nella produzione di paraffine superiori è sicuramente vantaggiosa. Inoltre l'utilizzo di catalizzatori con una ridotta attività di water gas shift, come i catalizzatori a base di cobalto, implica una bassa selettività a CO<sub>2</sub>, contrariamente all'impiego di un tradizionale catalizzatore a base di ferro.

Per quanto riguarda le produttività dei catalizzatori al cobalto, definita come peso di idrocarburi C<sub>2</sub>./peso catalizzatore/tempo, da quanto riportato in letteratura, risulta essere molto variabile e direttamente dipendente dalla temperatura di esercizio. Tuttavia, aumentare la temperatura di esercizio non è una via valida per incrementare le produttività ad idrocarburi pregiati liquidi e solidi, poiché comporterebbe un conseguente aumento della selettività a metano e gas leggeri. E' invece molto importante da un punto di vista economico massimizzare tale produttività, minimizzando nel contempo la selettività a metano. In altri termini è importante massimizzare la produzione di idrocarburi pregiati liquidi e solidi (C<sub>9</sub>., C<sub>22</sub>.).

In accordo con questo importante obiettivo, è



necessario che il catalizzatore sia in grado di combinare una elevata produttività (Prod.C<sub>2</sub>) con una bassa selettività a metano (Sel.CH<sub>4</sub>).

E' stata ora trovata una composizione catalitica che, applicata al processo di Fischer-Tropsch, consente di avere una alta selettività ad idrocarburi C<sub>2</sub>, e contemporaneamente una bassa selettività a metano.

In accordo con ciò, la presente invenzione si riferisce ad una composizione catalitica a base di cobalto che permette di conseguire conversioni della miscela di CO e H<sub>2</sub>, nota come gas di sintesi, in presenza o meno di N<sub>2</sub> e/o CO<sub>2</sub> e/o gas leggeri (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), in idrocarburi saturi lineari contenenti dal 77% al 88% in peso di C<sub>5</sub>, e dal 24 al 31% in peso di C<sub>9+</sub>, e con produttività in C<sub>2</sub>, da 180 a 330 gC<sub>2</sub>/Kg<sub>cat</sub>/h, mantenendo bassa la selettività a metano.

La composizione catalitica secondo la presente invenzione è essenzialmente costituita da supporto inerte, da cobalto in quantità da 1 a 50% peso, preferibilmente da 5 a 35% peso, e da tantalio in quantità da 0.05 a 5% peso, preferibilmente da 0.1 a 3 % peso, il complemento a 100 essendo costituito dal supporto inerte, il cobalto ed il tantalio

essendo presenti in forma metallica o sotto forma di derivato.

Le percentuali di cobalto e tantalio sono espresse come metalli.

Il cobalto ed il tantalio possono essere presenti come metallo o come derivati, in quest'ultimo caso la forma ossido essendo la preferita.

Per quanto concerne il supporto inerte, esso è preferibilmente scelto tra almeno uno degli ossidi di almeno uno dei seguenti elementi: silicio, alluminio, zinco, magnesio, titanio, zirconio, yttrio, stagno e relative miscele.

Il supporto inerte utilizzabile è indipendente dalla struttura cristallografica dei suddetti ossidi. Così, ad esempio, possono essere utilizzate alumine di qualsiasi composizione fasica quale  $\eta, \gamma, \delta, \theta, \alpha$ , e relative miscele.

Allo stesso modo, nel caso in cui il supporto inerte sia essenzialmente costituito da  $TiO_2$ , quest'ultimo potrà essere sotto forma di rutilo e/o anatasio.

Nella forma di attuazione preferita, il supporto inerte è scelto tra silice,  $\gamma$ allumina,  $\delta$ allumina, titania e relative miscele, ancor più preferibilmente tra silice,  $\gamma$ -allumina e relative

miscele.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione della composizione catalitica della presente invenzione che comprende:

a) una prima deposizione sul supporto inerte, preferibilmente scelto tra silice ed allumina, preferibilmente via impregnazione a secco, di un sale di cobalto; successiva calcinazione a dare un precursore catalitico; successiva opzionale riduzione e passivazione del prodotto calcinato;

b) deposizione sul precursore catalitico così ottenuto di un derivato di tantalio, preferibilmente via impregnazione ad umido; successiva calcinazione, opionalmente seguita da riduzione e passivazione.

Il cobalto ed il tantalio possono essere depositati secondo varie metodologie ben note ad ogni esperto del ramo quali, ad esempio, lo scambio ionico, la impregnazione a secco, la impregnazione ad umido; la precipitazione e la coprecipitazione, la gelificazione e la miscelazione meccanica.

Tuttavia, nel caso del cobalto, è preferibile 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 (a) è preferibile utilizzare soluzioni acquose di sali da cobalto, quali gli alogenuri, il nitrato, l'ossalato, il complesso formato con l'acido lattico e i lattati, il complesso formato con l'acido tartarico e i tartrati, il complesso formato con gli acetilacetoni. Nella forma di attuazione ancor più preferita, si utilizza il nitrato di cobalto.

Nel caso del tantalio, invece, esso viene preferibilmente depositato mediante una qualsiasi tecnica di impregnazione, preferibilmente ad umido. Secondo questa tecnica il supporto inerte, su cui era stato precedentemente depositato il cobalto, viene totalmente ricoperto con una soluzione di un derivato di tantalio, particolarmente alcolati di tantalio, quali l'etossido, il propossido, l'isopropossido, il metossido. Nella forma di attuazione ancor più preferita si utilizza tantalio etossido sciolto in alcoli  $C_1-C_5$ .

Il supporto inerte può essere utilizzato parzialmente o totalmente nella prima fase. Nel primo caso tutto il supporto inerte viene utilizzato nella preparazione del precursore catalitico nel primo stadio. Nel secondo caso il supporto inerte viene

parzialmente utilizzato nel primo stadio ed in parte nel secondo caso.

Nella forma di attuazione preferita, il procedimento della presente invenzione comprende i succitati stadi a) e b) senza le fasi di riduzione e passivazione.

Per quanto riguarda la calcinazione, trattasi di uno stadio di riscaldamento ad una temperatura da 400°C a 750°C allo scopo di allontanare sostanze volatili e decomporre i derivati di cobalto e tantalio in ossidi. La calcinazione viene effettuata in presenza di ossigeno, aria o altri gas contenenti ossigeno.

Prima di questo stadio, il materiale può essere sottoposto a essiccamento, usualmente a pressione ridotta ad una temperatura da 80 a 120°C, in presenza o meno di gas inerte. Questa operazione ha lo scopo di eliminare (o fortemente ridurre) eventuali solventi e acqua di cui il materiale fosse impregnato e conferire omogeneità di dispersione alla fase attiva.

Per quanto riguarda la riduzione, trattasi di uno stadio in cui il materiale viene trattato con un agente riducente, preferibilmente idrogeno o gas contenente idrogeno. La riduzione viene effettuata

ad una temperatura da circa 250°C a circa 500°C, preferibilmente da 300° a 450°C per periodi di tempo compresi tra 0.5 e 24 ore, a pressioni comprese tra pressione atmosferica e 40 bar.

Per quanto concerne la passivazione, essa viene effettuata trattando il materiale con ossigeno diluito con gas inerte, usualmente azoto. La temperatura è preferibilmente da 10 a 80°C. Utilizzando ad esempio azoto contenente 1-2% di ossigeno con un flusso di 2 litri/ora/g<sub>cat.</sub>, lo stadio di passivazione può avere una durata da 1 a 5 ore a 25°C.

Alcuni dettagli operativi circa la preparazione delle suddette composizioni catalitiche saranno comunque più evidenti dalla lettura dei successivi esempi sperimentali, la cui technicalità, comunque, non deve intendersi limitativa delle composizioni catalitiche secondo la presente invenzione.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione di idrocarburi essenzialmente lineari e saturi a partire da gas di sintesi (processo di Fischer-Tropsch) in presenza della composizione catalitica soprariportata.

La conversione del gas di sintesi in idrocarburi avviene ad una pressione usualmente da 1 a 100



bar, preferibilmente da 10 a 75 bar, ad una temperatura generalmente compresa nell'intervallo da 150 a 350°C, preferibilmente da 170 a 300°C, ancor più preferibilmente da 200°C a 240°C. La portata volumetrica oraria è generalmente da 100 a 20000, preferibilmente da 400 a 5000, volumi di gas di sintesi per volume di catalizzatore per ora. Il rapporto H<sub>2</sub>/CO nel gas di sintesi è generalmente da 1:1.5 a 5:1, preferibilmente da 1.2:1 a 2.5:1. Possono anche essere presenti altri gas, particolarmente CO<sub>2</sub>.

Come noto ai tecnici del ramo, la preparazione della miscela di CO e H<sub>2</sub> può essere effettuata a partire da gas naturale costituito prevalentemente da metano. L'agente ossidante può essere ossigeno, oppure aria. In quest'ultimo caso risulta evidente che la miscela di gas di sintesi conterrà anche una notevole quantità di azoto, che può essere o meno eliminato da CO/H<sub>2</sub> prima della reazione di Fischer-Tropsch. Risulta evidente il vantaggio di effettuare la reazione di Fischer-Tropsch su miscele in cui sia ancora presente azoto.

Il catalizzatore può essere impiegato sotto forma di polvere fine (10-700 µm 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 15, 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 catalizzatori secondo la presente invenzione possono essere impiegati in un reattore a letto fisso, alimentato in continuo con una miscela di CO e H<sub>2</sub> ed esercito nelle seguenti condizioni:

- temperatura di reazione: 200-240 °C
- pressione di reazione: 20 bar
- velocità spaziale (GHSV): 500 - 1500 h<sup>-1</sup>
- miscela H<sub>2</sub>/CO: 2/1

La temperatura di reazione viene impostata al fine di ottenere una conversione superiore ad almeno il 45% del volume di monossido di carbonio alimentato (conv.CO%).

Seguendo tali condizioni, sono stati valutati i catalizzatori preparati come descritto negli esempi da 1 a 11, utilizzando vari supporti. Le

composizioni sono riassunte nella tabella 1.

I risultati delle prove di reattività sono riportati nelle tabelle da 2 a 4.

Catalizzatori supportati su  $\text{SiO}_2$

Esempio comparativo 1. Catalizzatore di Confronto A  
(Co/Ru/ $\text{SiO}_2$ ; 14% Co, 0.2% Ru).

Un supporto di silice (avente area superficiale di  $520 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume specifico dei pori di  $0.8 \text{ m}^3/\text{g}$ , diametro medio delle particelle di  $0.5 \text{ mm}$ , peso specifico di  $0.42 \text{ g/ml}$ ) è impregnato a secco con una soluzione nitrica di  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{pH}=2.5$  in quantità tale da ottenere una percentuale di Co pari al 14% in peso riferito al totale. La silice così impregnata viene essiccata a  $120^\circ\text{C}$  per 16 ore, calcinata a  $400^\circ\text{C}$  in aria per 4 ore, quindi trattata in flusso di  $\text{H}_2$  a velocità spaziale (GHSV) di  $1000 \text{ h}^{-1}$  entro un reattore tubolare a  $400^\circ\text{C}$  per 16 ore. Il campione così ridotto viene passivato in miscela (1%) $\text{O}_2$ /(99%) $\text{N}_2$  con GHSV a  $1000 \text{ h}^{-1}$  per 2 ore a temperatura ambiente.

Sul campione monometallico Co/ $\text{SiO}_2$  si aggiunge una soluzione  $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  di  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ottenuta mediante la seguente procedura: precipitazione sotto forma di idrossido a  $\text{pH}=7.2$  di  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , successiva eliminazione dei cloruri,

risolubilizzazione in  $\text{HNO}_3$  conc. e diluizione in  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  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 < 10mmHg a 50°C. Segue una fase di calcinazione in aria a 350°C per 4 ore ed una riduzione/passivazione analoga a quella descritta sopra.

**Esempio comparativo 2. Catalizzatore di Confronto B**

(Co/Sc/SiO<sub>2</sub>; 14% Co, 0.2% Sc).

Per la preparazione del catalizzatore B, a 50 g di catalizzatore monometallico Co/SiO<sub>2</sub> preparato come descritto nell'esempio 1 viene aggiunta una soluzione di  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10^{-3}$  M in acetone in volume tale da ottenere una percentuale in peso finale di Sc pari allo 0.2%.

La sospensione così ottenuta viene lasciata in agitazione per due ore e quindi essiccata sotto vuoto a 50°C. Il campione viene calcinato a 350°C per 4 ore in aria, ridotto a 400°C in H<sub>2</sub> per 16 ore con GHSV di 1000 h<sup>-1</sup> e passivato in (1%)O<sub>2</sub>/(99%)N<sub>2</sub> con GHSV di 1000 h<sup>-1</sup> per 2 ore a temperatura ambiente.

**Esempio 3. Catalizzatore C1 (Co/Ta/SiO<sub>2</sub>; 14% Co,**

0.5% Ta).

A 50 g di campione monometallico Co/SiO<sub>2</sub>, preparato come descritto nell'esempio 1 viene aggiunta una soluzione di Ta(EtO)<sub>5</sub> 0.01 M in etanolo in volume tale da ottenere una percentuale in peso finale di tantalio pari allo 0.5%.

La sospensione così ottenuta viene lasciata in agitazione per due ore e quindi essiccata sotto vuoto a 50°C.

Il campione viene calcinato a 350°C per 4 ore in aria, ridotto a 400°C in H<sub>2</sub> con GHSV uguale a 1000 h<sup>-1</sup> e passivato in (1%)O<sub>2</sub>/(99%)N<sub>2</sub> con GHSV di 1000 h<sup>-1</sup> a temperatura ambiente.

**Esempio 3b. Catalizzatore C2** (Co/Ta/SiO<sub>2</sub>; 14% Co, 0.2% Ta).

Analogamente a quanto descritto nell'esempio 3 viene preparato il catalizzatore C2.

**Esempio 4. Catalizzatore D** (Co/Ta/SiO<sub>2</sub>; 14% Co, 0.5% Ta).

Un supporto di silice (avente area superficiale di 520 m<sup>2</sup>/g, volume specifico dei pori di 0.8 m<sup>3</sup>/g, diametro medio delle particelle di 0.5 mm, peso specifico di 0.42 g/ml) è impregnato a secco con una soluzione nitrica Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O a pH=2.5 in quantità tali da ottenere una percentuale di Co

pari al 14% in peso riferito al totale. La silice così impregnata viene essiccata a 120°C per 16 ore, calcinata a 400°C in aria per 4 ore. Sul campione monometallico Co/SiO<sub>2</sub> si aggiunge una soluzione si aggiunge una soluzione di Ta(EtO)<sub>5</sub> 0.01 M in etanolo in volume tale da ottenere una percentuale in peso finale di tantalio pari allo 0.5%.

La sospensione così ottenuta viene lasciata in agitazione per due ore e quindi essiccata sotto vuoto a 50°C.

Segue una fase di calcinazione in aria a 350°C per 4 ore.

Catalizzatori supportati su TiO<sub>2</sub>

Esempio comparativo 5. Catalizzatore di confronto E

(Co/Ru/TiO<sub>2</sub>; 12% Co, 0.2% Ru).

Seguendo la procedura riportata all'esempio 1 si prepara un catalizzatore di confronto E del tutto simile al catalizzatore A, ma avente come supporto TiO<sub>2</sub> al posto di SiO<sub>2</sub>. In questo caso la TiO<sub>2</sub> aveva un'area superficiale di 25 m<sup>2</sup>/g, un volume specifico dei pori di 0.31 cm<sup>3</sup>/g ed un contenuto in rutilo uguale a 81%.

Esempio comparativo 6. Catalizzatore di confronto F

(Co/Sc/TiO<sub>2</sub>; 12% Co, 0.2% Sc).

Analogamente a quanto riportato per la

preparazione del catalizzatore B, si prepara il catalizzatore F.

**Esempio 7. Catalizzatore G** (Co/Ta/TiO<sub>2</sub>; 12% Co, 0.5% Ta).

Seguendo la procedura riportata all'esempio 4, si prepara il catalizzatore G costituito dal supporto a base di titania. In questo caso il TiO<sub>2</sub> aveva un'area superficiale di 25 m<sup>2</sup>/g, un volume specifico dei pori di 0.31 cm<sup>3</sup>/g ed un contenuto in rutilo uguale a 81%.

**Catalizzatori supportati su SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**

**Esempio 8. Catalizzatore H** (Co/Ta/[Si-Ti]; 15% Co, 0.5% Ta).

Un supporto di silice (avente area superficiale di 480 m<sup>2</sup>/g, volume specifico dei pori di 0.8 m<sup>3</sup>/g, granulometria compresa tra 75 e 150 μm, peso specifico di 0.55 g/ml, raggio medio pori 35 Å) preventivamente essiccato a 150°C per 8 ore viene sospeso, sotto atmosfera di azoto, in n-esano anidrificato, 6 ml/g SiO<sub>2</sub>. Allo slurry viene addizionata una soluzione di Ti(i-PrO)<sub>4</sub> 0.2 M in quantitativo tale da avere il circa il 7.0% in Ti, viene lasciato in agitazione per 16 ore indi essiccato sotto vuoto con una pressione <10 mmHg e temperatura di 50°C. Il campione così ottenuto viene

calcinato in atmosfera di azoto a 400°C per 4 ore e successivamente calcinato in aria a 600°C per ulteriori 4 ore.

Con il supporto misto così ottenuto, costituito dal 7.1% di titanio del quale circa il 25% in forma cristallina (50% rutilo, 50% anatasio) ed area superficiale di 440 m<sup>2</sup>/g, in modo analogo a quanto riportato nell'esempio 4, si prepara il catalizzatore H.

#### Catalizzatori supportati su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Esempio 9. Catalizzatore I** (Co/Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14% Co, 0.5% Ta).

Con un supporto di allumina (fase cristallina 100% gamma, area superficiale di 175 m<sup>2</sup>/g, volume specifico pori 0.5 m<sup>3</sup>/g, raggio medio pori 40 Å, granulometria compresa tra 20-150 µm, peso specifico di 0.86 g/ml) in modo analogo a quanto riportato nell'esempio 4 si prepara il catalizzatore I.

**Esempio 10. Catalizzatore L** (Co/Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12% Co, 0.5% Ta).

Con un supporto di allumina (fase cristallina al 50% γ e 50% δ, area superficiale di 137 m<sup>2</sup>/g, volume specifico pori 0.46 m<sup>3</sup>/g, raggio medio pori 45 Å, granulometria compresa tra 20-120 µm, peso specifico di 0.69 g/ml) in modo analogo a quanto

riportato nell'esempio 4, si prepara il catalizzatore L.

#### PROVE CATALITICHE

##### Esempio 11. Valutazione dell'attività catalitica dei catalizzatori supportati su silice

Il catalizzatore (A,B,C,D di cui agli esempi 1-4) viene formato in particelle aventi diametro compreso tra 0.35 a 0.85 mm e successivamente diluito con un solido inerte, carburo di silicio, della stessa granulometria del catalizzatore ed in rapporto volumetrico pari a 1:2 catalizzatore/inerte. Il catalizzatore così diluito viene quindi caricato in un reattore tubolare e sottoposto ad una procedura di attivazione in flusso di idrogeno (2000 Nl/h·l<sub>cat</sub>) ed azoto (1000 Nl/h·l<sub>cat</sub>), ad una temperatura compresa tra di 350-400°C e pressione di 1 bar per 16 ore. Viene quindi abbassata la temperatura a 180°C, variata la portata volumetrica di idrogeno (333-1000 Nl/h·l<sub>cat</sub>) ed azoto (5000-15000 Nl/h·l<sub>cat</sub>), pressurizzato il sistema a 20 bar e quindi introdotto il monossido di carbonio (116.5-500 Nl/h·l<sub>cat</sub>) al fine di ottenere un rapporto volumetrico H<sub>2</sub>/CO uguale a 2.

La portata di azoto nella fase di avvio della reazione viene progressivamente abbassata fino a

completa eliminazione secondo la seguente sequenza  
(le portate inferiori si riferiscono alle prove con  
GHSV=500h<sup>-1</sup>, le superiori al GHSV=1500h<sup>-1</sup>):

tempo (ore)	portata H <sub>2</sub> (Nl/h·l <sub>cat</sub> )	portata CO (Nl/h·l <sub>cat</sub> )	portata N <sub>2</sub> (Nl/h·l <sub>cat</sub> )
0	333-1000	166.5-500	5000-15000
1	333-1000	166.5-500	3750-11250
2	333-1000	166.5-500	2500-7500
3	333-1000	166.5-500	1250-3750
4	333-1000	166.5-500	0

Al termine della fase di avviamento, la temperatura di reazione viene regolata in modo da ottenere una conversione del monossido di carbonio rispetto al volume alimentato (conv. CO%) inferiore al 20% per almeno 48 ore, indi nelle 48 ore successive viene progressivamente aumentata la temperatura fino al raggiungimento di un valore minimo di conversione CO del 45% e comunque senza superare la temperatura di reazione di 240°C, ciò al fine di minimizzare la produzione di metano nonché delle frazioni gassose leggere (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>).

Come riportato in tabella 2 per il catalizzatore di confronto A, al fine di raggiungere conversioni del CO superiori al limite del 45%, è necessario incrementare la temperatura di reazione

(da 200°C a 240°C) all'aumentare delle portate volumetriche di miscela H<sub>2</sub>-CO (GHSV da 500h<sup>-1</sup> a 1500h<sup>-1</sup>). In conseguenza di ciò viene favorita la selettività a metano (da 7.8% a 29.7%), espressa come percentuale riferita al carbonio totale presente nei prodotti (C%), a tutto svantaggio delle selettività ad idrocarburi superiori (Sel.C<sub>22</sub>, da 15.4% a 3.2%, Sel.C<sub>9</sub>, da 66.9% a 48.8%), espresse come percentuale riferita al peso totale dell'intera frazione idrocarburica prodotta (peso %).

Per quanto riguarda il catalizzatore di confronto B, promosso con scandio, utilizzando una portata volumetrica totale pari a 1500h<sup>-1</sup> e una temperatura di reazione di 218°C si ottiene una produttività oraria ponderale in idrocarburi con più di due atomi di carbonio (C<sub>2</sub>) pari a 273 g/kg/h, selettività a C<sub>22</sub>, del 14.2%. In generale le prestazioni catalitiche del catalizzatore B si possono considerare superiori al catalizzatore A.

I catalizzatori C1, C2 e D della presente invenzione, contenenti Tantalio, vengono sottoposti ad analoga prova catalitica. Come riportato in tabella 2, con una portata volumetrica totale (GHSV) uguale a 1500 h<sup>-1</sup> e temperatura di reazione di 220°C, si ottengono per i catalizzatori C1 e C2,

preparati con la stessa procedura dei catalizzatori A e B, conversioni CO rispettivamente del 60.3% e 69.3%, produttività a  $C_2$  superiori a 315  $gC_2/Kg_{cat}/h$ , selettività a metano inferiori a 10%, selettività ad idrocarburi superiori  $C_{22}$  intorno al 24%, selettività ad idrocarburi  $C_9$ , da 65.6% a 71.3% ed infine selettività a  $C_5$ , superiori a 81%.

Queste prestazioni sono migliori rispetto a quanto ottenuto con i catalizzatori di confronto A e B, soprattutto per le superiori produttività, selettività ad idrocarburi superiori e le inferiori selettività a metano e frazioni gas leggeri ( $C_2-C_4$ ).

Per quanto concerne il catalizzatore D, sintetizzato con la procedura descritta all'esempio 4, migliorano ulteriormente le prestazioni catalitiche del sistema Co/Ta rispetto ai catalizzatori di confronto: conversioni del CO del 71.0%, produttività a  $C_2$  di 330  $gC_2/Kg_{cat}/h$ , selettività a metano del 8.4%, selettività ad idrocarburi superiori  $C_{22}$  del 29.1%, selettività ad idrocarburi  $C_9$  del 78.4% ed infine selettività a  $C_5$  di 83.5%.

**Esempio 12. Valutazione dell'attività catalitica dei catalizzatori supportati su Titania.**

Come riportato in tabella 3, anche in questo caso il confronto tra i catalizzatori di

riferimento promossi con rutenio (cat. E) o scandio (cat.F) e il catalizzatore promosso con tantalio (cat.G), preparato senza la fase di riduzione e passivazione intermedia (esempio 3), denota un incremento della conversione di CO, della produttività idrocarburica totale e della selettività ad idrocarburi superiori, mantenendo bassa la selettività a metano (conv. CO = 70.0%, Prod.C<sub>2+</sub>=172g/Kg<sub>cat</sub>/h, C<sub>22+</sub>=32.9%, CH<sub>4</sub>=7.6%).

**Esempio 13. Valutazione dell'attività catalitica dei catalizzatori supportati su silice/titania ed allumina.**

La composizione catalitica Co/Ta supportata su altri materiali quali il supporto misto silice-titania e la allumina a differente composizione fisica ha evidenziato interessanti prestazioni catalitiche a temperature di reazione comprese tra 209 e 218°C e portate volumetriche totali di 1500 h<sup>-1</sup>.

Come riportato in tabella 4 le conversioni ottenute sono superiori al 57% (Conv.CO=65.8÷57.1%), produttività a C<sub>2+</sub> superiori a 180 g/kg/h (Prod.C<sub>2+</sub>: 183.1÷260.1 g/kg/h), selettività ad idrocarburi C<sub>22+</sub> superiori al 23% (Sel.C<sub>22+</sub>: 23.2÷28.3).

I dati di tabella 5 evidenziano la possibilità

di usare gas di sintesi diluito con azoto.

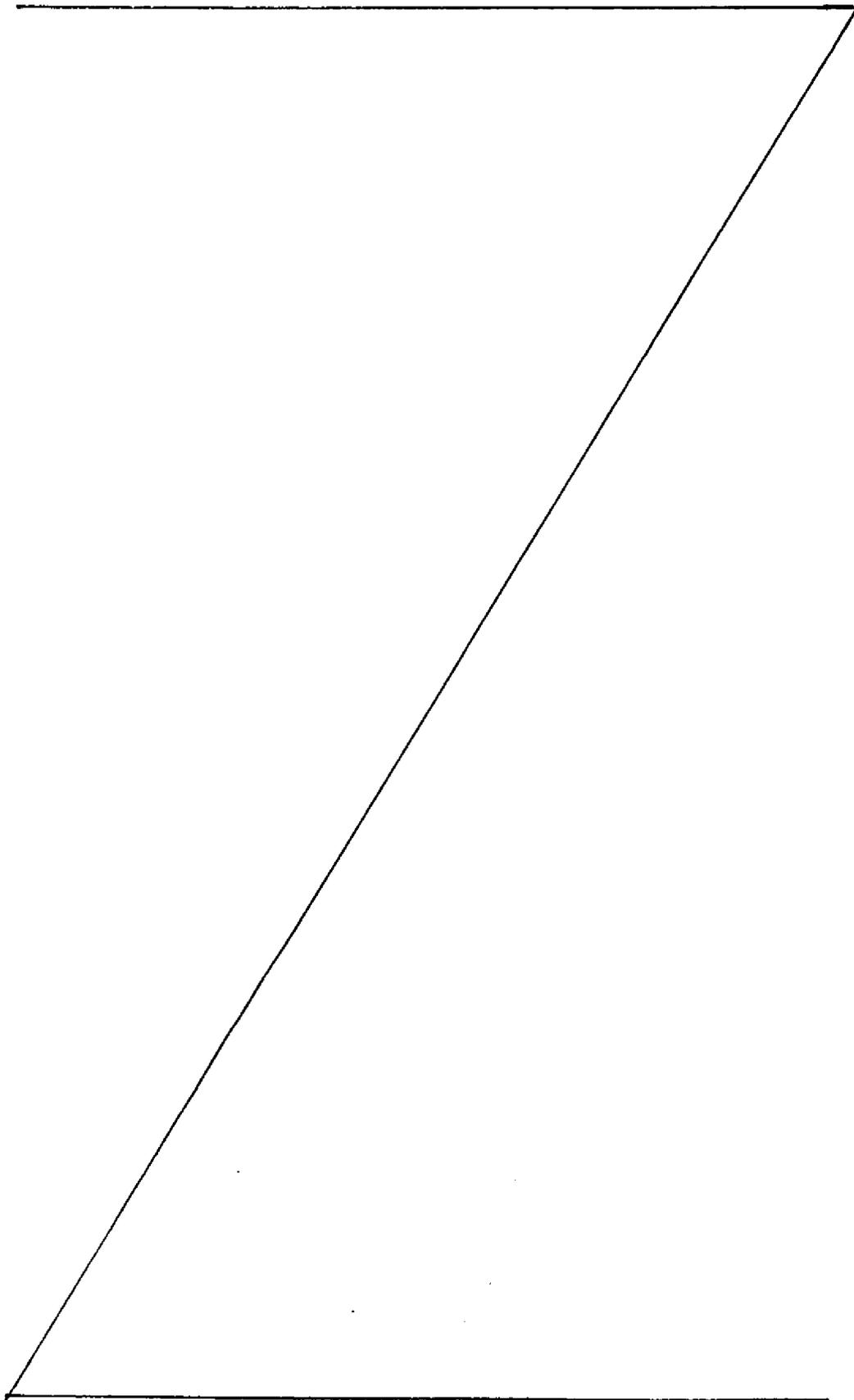


Tabella 1.

Esempio	Cat.	%Co	%X	X	Supporto
1 comp.	A	14	0.2	Ru	SiO <sub>2</sub>
2 comp.	B	14	0.2	Sc	SiO <sub>2</sub>
3	C1	14	0.5	Ta	SiO <sub>2</sub>
3b	C2	14	0.2	Ta	SiO <sub>2</sub>
4	D	14	0.5	Ta	SiO <sub>2</sub>
5 comp.	E	12	0.2	Ru	TiO <sub>2</sub>
6 comp.	F	12	0.2	Sc	TiO <sub>2</sub>
7	G	12	0.5	Ta	TiO <sub>2</sub>
8	H	12	0.5	Ta	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>
9	I	14	0.5	Ta	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	L	12	0.5	Ta	γ,δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

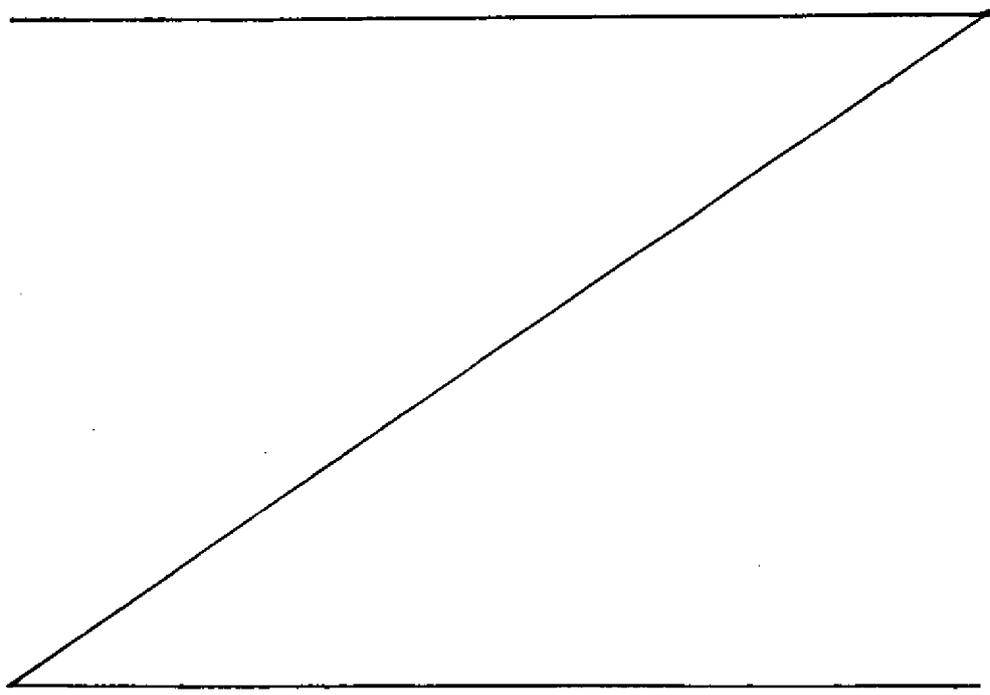


Tabella 2.

Esempio 11				
Catalizzatori supportati su Silice				
Catalizzatore	A	A	A	B
Temp. reazione (°C)	200	220	240	218
GHSV h <sup>-1</sup>	500	1,000	1,500	1,500
Conv. CO (%)	48.5	51.3	47.1	57.6
Prod. C <sub>2+</sub> (g/Kg/h)	81.4	149	183.5	272.6
CH <sub>4</sub> (C%)	7.8	18.8	29.7	10.3
CO <sub>2</sub> (C%)	0.3	1.8	2.2	0.1
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> (wt%)	13.5	32.7	49	17.3
C <sub>22+</sub> (wt%)	15.4	14.1	3.2	14.2
C <sub>9+</sub> (wt%)	66.9	64.1	48.8	-
C <sub>5+</sub> (wt%)	86.5	67.3	51	82.8

Tabella 2. continua

Esempio 11			
Catalizzatori supportati su Silice			
Catalizzatore	C1	C2	D
Temp. reazione (°C)	212	222	220
GHSV h <sup>-1</sup>	1,500	1,500	1,500
Conv. CO (%)	60.3	69.3	71
Prod. C <sub>2+</sub> (g/Kg/h)	315.3	326.2	330.1
CH <sub>4</sub> (C%)	7.1	9.5	8.4
CO <sub>2</sub> (C%)	0.9	0.5	0.6
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> (wt%)	15.9	19	16.5
C <sub>22+</sub> (wt%)	23.9	24.7	29.1
C <sub>9+</sub> (wt%)	65.6	71.3	78.4
C <sub>5+</sub> (wt%)	84.1	81.1	83.5

Tabella 3.

Esempio 12			
Catalizzatori supportati su Titania			
Catalizzatore	E	F	G
Temp. reazione (°C)	228	228	214
GHSV (h <sup>-1</sup> )	1,500	1,500	1,500
Conv. CO (%)	54.3	61.6	70
Prod. C <sub>2+</sub> (g/Kg/h)	144.6	152.3	171.7
CH <sub>4</sub> (C%)	7.6	13.3	7.6
CO <sub>2</sub> (C%)	0.1	0.1	0.1
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> (wt%)	12.6	19	12.1
C <sub>22+</sub> (wt%)	21.9	17.6	32.9
C <sub>5+</sub> (wt%)	87.4	81	87.9

Tabella 4. Catalizzatori supportati su Si-Ti e  
allumina

Esempio 13			
Catalizzatori supportati su Si-Ti e allumina			
Catalizzatore	H	I	L
Temp. reazione (°C)	209	214	218
GHSV (h <sup>-1</sup> )	1,500	1,500	1,500
Conv. CO (%)	65.8	59	57.1
Prod. C <sub>2+</sub> (g/Kg/h)	260.1	183.1	196.2
CH <sub>4</sub> (C%)	10.5	9.8	8.5
CO <sub>2</sub> (C%)	0.4	0.5	0.5
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> (wt%)	19.4	22.4	17.6
C <sub>22+</sub> (wt%)	23.2	28.3	24.8
C <sub>9+</sub> (wt%)	68.2	65.5	70.4
C <sub>5+</sub> (wt%)	80.6	77.6	82.4

Tabella 5.

Prova in presenza di Azoto			
Catalizzatore		I	I
Temp. reazione (°C)		226	235
GHSV h <sup>-1</sup>		1,500	1,500
contenuto % N <sub>2</sub>		20.6	20.6
Conv. CO (%)		44	65.4
Prod. C <sub>2+</sub> (g/Kg/h)		120.4	173.5
CH <sub>4</sub> (C%)		15	13.4
CO <sub>2</sub> (C%)		0.4	0.9
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> (wt%)		27	28
C <sub>22+</sub> (wt%)		28.2	21.4
C <sub>9+</sub> (wt%)		59.1	62.6
C <sub>5+</sub> (wt%)		73	72

## RIVENDICAZIONI

1. Composizione catalitica essenzialmente costituita da supporto inerte, da cobalto in quantità da 1 a 50% peso, e da tantalio in quantità da 0.05 a 5% peso,  
il complemento a 100 essendo costituito dal supporto inerte;  
il cobalto ed il tantalio essendo presenti in forma metallica o sotto forma di derivato.
2. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il cobalto è presente in quantità da 5 a 35% peso ed il tantalio da 0.1 a 3% peso.
3. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il supporto inerte è scelto tra almeno uno degli ossidi di almeno uno dei seguenti elementi: silicio, alluminio, zinco, magnesio, titanio, zirconio, yttrio, stagno e relative miscele.
4. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il supporto inerte è scelto tra silice,  $\gamma$ -allumina,  $\delta$ -allumina, titania e relative miscele.
5. Composizione catalitica secondo la rivendicazione 4, caratterizzata dal fatto che il supporto

- 
- inerte è scelto tra silice,  $\gamma$ -allumina e relative miscele.
6. Procedimento per la preparazione della composizione catalitica secondo la rivendicazione 1 che comprende:
- a) una prima deposizione sul supporto inerte, preferibilmente scelto tra silice ed allumina, di un sale di cobalto; successiva calcinazione a dare un precursore catalitico; successiva opzionale riduzione e passivazione del prodotto calcinato;
  - b) deposizione sul precursore catalitico così ottenuto di un derivato di tantalio; successiva calcinazione, opzionalmente seguita da riduzione e passivazione.
7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il cobalto è depositato sul supporto inerte secondo la tecnica dell'impregnazione a secco.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che il tantalio è depositato via impregnazione ad umido.
9. Procedimento per la sintesi di idrocarburi essenzialmente lineari e saturi a partire da gas di sintesi essenzialmente costituito da CO e H<sub>2</sub>,

eventualmente diluiti con azoto, comprendente il far reagire tale miscela in presenza del catalizzatore secondo la rivendicazione 1, ad una pressione da 1 a 100 bar, ad una temperatura da 150°C a 350°C, il rapporto molare H<sub>2</sub>/CO nel gas di sintesi essendo da 1:2 a 5:1.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che la temperatura di reazione è da 170°C a 300°C, la pressione da 10 a 75 bar, il rapporto H<sub>2</sub>/CO nel gas di sintesi essendo da 1.2:1 a 2.5:1.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che la temperatura è da 200°C a 240°C.

  
Il Mandatario Dott. Marco GENNARI

  
- 3 LUG. 1997

