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

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101994900404899**
Data Deposito	**25/11/1994**
Data Pubblicazione	**25/05/1996**

Priorità	93/14.281
Nazione Priorità	FR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

PROCESSO DI RIGENERAZIONE DI CATALIZZATORE

MI 94 A 002394

25 NOV. 1994

Inc.Nr. 02-9665

Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:
"Processo di rigenerazione di catalizzatore"
a nome della ditta Institut Français du Pétrole, con sede a Rueil Malmaison (Francia) ed elettivamente domiciliata presso un mandatario dello Studio de Dominicis & Mayer S.r.l., Milano, P.le Marengo 6.
Inventore: Blaise Didillon

Riassunto del trovato

La presente invenzione riguarda un processo di rigenerazione di un catalizzatore comprendente almeno un elemento metallico e scelto nel gruppo formato da platino, palladio, rutenio, rodio, osmio, iridio e nichel, di preferenza il platino, su di un supporto a base di un ossido refrattario, disattivato per effetto di un deposito di coke. Il detto processo di rigenerazione è caratterizzato dal fatto che la detta rigenerazione è un trattamento con un gas contenente almeno ossigeno molecolare e cloro, ad una temperatura compresa tra 20 e 800°C e ad una portata totale, espressa il litri di gas per ora e per grammo di catalizzatore, compresa tra 0,05 e 20. Questo processo permette almeno di ripristinare le proprietà catalitiche iniziali del catalizzatore.

Descrizione del trovato

La presente invenzione riguarda un processo di

rigenerazione di un catalizzatore comprendente almeno un elemento metallico scelto nel gruppo formato da platino, palladio, rutenio, rodio, osmio, iridio e nichel, di preferenza platino, su di un supporto a base di ossido refrattario, il detto catalizzatore essendo disattivato da un deposito di coke. Il processo di rigenerazione è tale da permettere di ottenere un catalizzatore che non contiene praticamente coke con un processo di combustione controllato del coke che permette almeno di ripristinare delle prestazioni catalitiche, per cui l'attività, la selettività e la stabilità del catalizzatore rigenerato sono almeno uguali a quelle del catalizzatore iniziale non contenente coke. La presente invenzione si applica in particolare alla rigenerazione di catalizzatori di deidrogenazione di cariche di idrocarburi comportanti principalmente delle paraffine comprendenti da 3 a 5 atomi di carbonio per molecola.

In modo convenzionale, i catalizzatori di deidrogenazione sono generalmente costituiti da platino, eventualmente stagno, eventualmente un metallo alcalino, eventualmente un composto alogenato, su di un ossido refrattario come per esempio l'allumina. I catalizzatori supportati a base di platino e di stagno sono stati descritti come adatti per la deidrogenazione degli idrocarburi paraffinici nei brevetti US-A-3 531 543 e US-A-3 998 900.

Le reazioni di deidrogenazione sono endotermiche e reversibili. I gradi di conversione sono limitati dalle condizioni dell'equilibrio termodinamico. Le condizioni severe spostano favorevolmente la reazione di deidrogenazione verso la formazione di olefine, ma sono anche molto favorevoli per le reazioni secondarie indesiderabili di cracking e/o di formazione di coke. La presenza di coke è la principale origine della disattivazione dei catalizzatori di deidrogenazione. In alcuni casi una sinterizzazione e/o un avvelenamento della fase metallica può essere anch'esso responsabile della perdita delle prestazioni del catalizzatore. Questi diversi fatti richiedono quindi una procedura di rigenerazione che permetta al catalizzatore di recuperare queste proprietà catalitiche iniziali.

Nel caso dei processi di deidrogenazione, i catalizzatori disattivati sono rigenerati con una procedura che comprende uno stadio di combustione del coke presente sul catalizzatore trattando quest'ultimo con ossigeno ad alta temperatura tra 400 e 600°C per bruciare le specie idrocarburiche che formano il coke. Tuttavia, una agglomerazione delle particelle metalliche durante questo stadio comporta una diminuzione della superficie attiva del metallo e quindi una perdita di attività e di stabilità del catalizzatore rigenerato. Di conseguenza, a seguito dello

stadio di combustione, è necessario uno stadio di ridispersione della fase metallica. Classicamente, per questo tipo di formula catalitica, questo stadio può essere uno stadio di ossiclorurazione effettuato trattando il catalizzatore con un gas contenente cloro in presenza di ossigeno ed eventualmente acqua, secondo qualsiasi nota tecnica.

Nel brevetto US-A-5087 792 la rigenerazione di un catalizzatore di deidrogenazione ricoperto da coke è effettuata in tre stadi. Il primo stadio consiste nel bruciare il coke trattando il catalizzatore con un gas contenente ossigeno ad una temperatura compresa tra 471 e 538°C. Il secondo stadio consiste nell'essiccare il catalizzatore, per esempio in aria secca fra 426 e 593°C. Infine il terzo stadio consiste nel ridisperdere il platino sulla superficie del catalizzatore trattando quest'ultimo con un gas contenete cloro [da 0,01 a 0,2% (in moli) di cloro nell'aria].

Nel brevetto US-A-4 359 400 la rigenerazione di un catalizzatore ricoperto da coke di reforming catalitico a base di platino è effettuata in più stadi. Il primo stadio consiste nel bruciare il coke trattando il catalizzatore con un gas contenente ossigeno ad una temperatura vicina a 482°C. Il secondo stadio consiste nel ridurre il catalizzatore trattandolo con idrogeno a 482°C circa. Il

terzo stadio consiste nel trattare il catalizzatore con un gas contenente un acido alogenidrico alla stessa temperatura. Il quarto stadio consiste nel trattare il catalizzatore con un gas contenente l'alogeno in forma elementare a 482°C circa. Infine, nel quinto stadio, il catalizzatore è ridotto con idrogeno a 482°C.

Nel brevetto US-A-3 875 049 la rigenerazione di un catalizzatore di reforming catalitico disattivato a base di platino e di stagno avviene con una procedura in due stadi. Un primo stadio di combustione del coke effettuato per trattamento con un gas contenente ossigeno a 750°F. In un secondo stadio il catalizzatore è trattato con un gas contenente ossigeno, tetracloruro di carbonio e acqua per riattivare il catalizzatore.

Questi diversi esempi dimostrano che la rigenerazione dei catalizzatori comprendenti almeno un elemento metallico scelto nel gruppo formato da platino, palladio, rutenio, rodio, osmio, iridio e nichel, di preferenza il platino, su di un supporto a base di un ossido refrattario, è ben nota, ma che richiede un notevole numero di stadi. Questi differenti stadi sono il più spesso effettuati in almeno due reattori diversi o in almeno due zone diverse di uno stesso reattore, ciò che presenta alcuni svantaggi per quanto riguarda il processo industriale.

L'oggetto della presente invenzione riguarda un processo di

rigenerazione di un catalizzatore comprendente almeno un elemento metallico scelto nel gruppo formato da platino, palladio, rutenio, rodio, osmio, iridio e nichel, di preferenza platino, su di un supporto a base di un ossido refrattario, cioè su di un supporto comprendente almeno un ossido refrattario, il detto catalizzatore essendo disattivato per effetto di un deposito di coke. Il detto processo di rigenerazione è tale da permettere di ottenere un catalizzatore praticamente privo di coke con un processo di combustione controllata del coke che permette almeno di ripristinare delle prestazioni catalitiche, per cui l'attività, la selettività e la stabilità del catalizzatore rigenerato sono almeno uguali a quelle del catalizzatore iniziale privo di coke.

Il supporto del catalizzatore rigenerato col processo secondo l'invenzione comprende almeno un ossido refrattario scelto dal gruppo formato dagli elementi seguenti: allumina, ossidi di titanio, ossidi di zinco, ossidi di magnesio e ossidi di cromo. L'allumina è il supporto preferito. La superficie specifica del supporto è vantaggiosamente compresa tra 50 e 600 m^2/g, di preferenza fra 100 e 400 m^2/g.

Il catalizzatore può inoltre contenere eventualmente almeno un elemento aggiuntivo scelto nel gruppo formato dagli elementi seguenti: germanio, stagno, indio, titanio, renio,

tungsteno, cromo, ferro, un metallo alcalino cioè un elemento del gruppo IA della tabella periodica degli elementi come per esempio il potassio, un alogeno, cioè un elemento del gruppo VIIA della tabella periodica degli elementi, come per esempio il cloro, o altri elementi come boro, carbonio, azoto, ossigeno, silicio, fosforo, zolfo, arsenico, selenio e tellurio.

Prima della procedura di rigenerazione, il catalizzatore può eventualmente subire dei trattamenti che mirano ad eliminare alcuni veleni dal catalizzatore. Per esempio un trattamento sotto idrogeno mirante ad eliminare lo zolfo adsorbito sul catalizzatore può aver luogo prima dello stadio di combustione.

Nel processo di rigenerazione secondo l'invenzione, il catalizzatore con il deposito di coke è rigenerato in un solo stadio, che permette di eliminare praticamente in modo totale il coke e praticamente di ripristinare le proprietà iniziali del catalizzatore. Il detto processo comprende così un solo stadio di trattamento con un gas contenente almeno ossigeno molecolare e cloro, ad una temperatura generalmente compresa tra 20 e 800°C e ad una portata di gas, espressa in litri di gas per ora e per grammo di catalizzatore, generalmente compresa tra 0,05 e 20, di preferenza fra 0,5 e 10. Lo stadio di messa in opera del processo secondo l'invenzione comprende di preferenza uno

stadio con mantenimento della temperatura tra 250 e 600°C, la detta temperatura rimanendo costante o no durante il detto mantenimento, per un tempo definito, che varia secondo le altre condizioni operative del detto processo. Se la temperatura rimane costante per un tempo definito durante questo stadio, si parla in questo caso di esistenza di un gradino di temperatura.

Due varianti di attuazione del processo secondo l'invenzione sono descritte appresso.

In una prima variante di attuazione del processo secondo l'invenzione, il detto catalizzatore è messo in presenza del detto gas alla temperatura ambiente, poi si procede ad una salita della temperatura, progressiva e controllata, seguita da un mantenimento della detta temperatura ad un gradino compreso tra 250 e 600°C, sotto flusso gassoso, la temperatura rimanendo costante o no durante tutto il suo mantenimento sotto flusso gassoso, per ottenere infine una rimozione del coke praticamente totale dal detto catalizzatore. In questa variante, la velocità di salita della temperatura è generalmente compresa tra 1 e 10°C/min. e di preferenza fra 1 e 5°C/min.

In una seconda variante di attuazione del processo secondo l'invenzione, il detto catalizzatore è messo in presenza del detto gas direttamente ad una temperatura compresa tra 250 e 600°C, la temperatura rimanendo costante o no per un

tempo definito durante il suo mantenimento sotto flusso gassoso, per ottenere infine una rimozione del coke praticamente totale dal detto catalizzatore.

Quale che sia l'attuazione del processo secondo l'invenzione, le condizioni operative sono generalmente le seguenti:

Il gas che serve alla rigenerazione del catalizzatore comprende almeno ossigeno e cloro e comprende inoltre, eventualmente, almeno un diluente come azoto. Il tenore in ossigeno del detto gas è compreso tra 0,3 e 51% (in moli) e di preferenza fra 1 e 22% (in moli). Il tenore in cloro del detto gas, espresso in percentuale molare di Cl_2, è compreso tra 0,02 e 3%, di preferenza fra 0,1 e 1%. Per esempio, il detto gas può essere aria a cui è stata aggiunta una quantità controllata di composto clorurato. Il composto clorurato che serve generalmente come fonte di cloro può essere cloro elementare o un derivato clorurato carbonioso come per esempio tetracloruro di carbonio, cloroformio o 1,2-dicloropropano.

Quale che sia l'attuazione del processo secondo l'invenzione, il detto processo permette sempre di ottenere un catalizzatore rigenerato, cioè un catalizzatore praticamente esente in modo totale da coke e che ha praticamente ritrovato le sue proprietà iniziali, cioè le sue proprietà prima di qualsiasi utilizzazione catalitica.

Dopo il processo di rigenerazione secondo l'invenzione, il catalizzatore subisce eventualmente diversi trattamenti, come per esempio una calcinazione o una riduzione nelle condizioni note all'esperto.

Gli esempi che seguono illustrano l'invenzione senza tuttavia limitarne la portata.

Esempio 1 (di confronto)

Un catalizzatore A di deidrogenazione è preparato secondo i metodi classici citati nella domanda di brevetto EP-A-562.906. Questo catalizzatore è costituito da 0,6% in peso di platino, 1,0% in peso di potassio, 0,38% di stagno e 1,09% di cloro.

Il catalizzatore A usato contenente 22,1% di carbonio proveniente da una unità di deidrogenazione di isobutano che funziona nelle condizioni descritte nella domanda di brevetto EP-A-559.509, è rigenerato secondo il processo seguente:

1) Il catalizzatore A usato è trattato a 470°C sotto azoto contenente 0,5% di ossigeno in volume per tutto il tempo che il monossido di carbonio è presente nel gas di uscita, poi la temperatura è progressivamente aumentata a 530°C per perfezionare la combustione (salita in temperatura di 2°C/min).
2) Il catalizzatore A usato e che ha subito lo stadio di combustione è trattato con un gas contenete 23% molare

di ossigeno, 0,3% molare di cloro sotto forma di 1,2-dimetilcloropropano, a 530°C per 2 ore.

Il catalizzatore così ottenuto è chiamato catalizzatore B.

Esempio 2 (secondo l'invenzione)

Il catalizzatore A usato, contenente 22,1% di carbonio proveniente da una unità di deidrogenazione di isobutano funzionante nelle condizioni descritte nella domanda di brevetto EP-A-559.509 è rigenerato secondo il processo seguente:

il catalizzatore A usato è trattato in corrente di azoto comprendente 20% molare di ossigeno e 0,3% molare di cloro sotto forma di 1,2-dicloropropano. La portata di gas è di 1 litro di gas per grammo di catalizzatore e per ora. Durante la combustione si fa variare in modo lineare la temperatura da 20 a 530°C aumentandola di 2°C/min. Poi la temperatura è mantenuta per 2 ore a 530°C sempre mantenendo la portata di gas costante.

Il catalizzatore così ottenuto è chiamato catalizzatore C.

Esempio 3

I catalizzatori A, B e C sono sottoposti ad una prova di deidrogenazione di una carica di isobutano puro (costituita da 99,9% di isobutano e 0,1% di n-butano). effettuata in un reattore tubolare isotermo funzionante a flusso discendente a pressione atmosferica. Il catalizzatore è per prima cosa ridotto per 2 ore sotto idrogeno a 530°C. Si inietta

successivamente l'isobutano ad una portata corrispondente ad un rapporto molare idrogeno su idrocarburo di 1 e ad una velocità spaziale di 14 h^{-1} (espresso in g di idrocarburo per ora e per g di catalizzatore). La temperatura è stabilizzata a 560°C per 1 ora, poi a 580°C. L'analisi degli effluenti gassosi avviene in linea mediante cromatografia in fase gassosa.

I risultati ottenuti in queste condizioni sono riportati nella tabella 1.

Tabella 1

Catalizzatore	temperatura (°C)	durata (h)	Conversione a iC_4 (% in peso)	selettività a iC_4= (% in peso)	resa in iC_4= (% in peso)
A	560	1	41,5	90,5	37,6
	580	2	48,3	89,6	43,3
	580	3	48,7	89,7	42,2
B	560	1	41,4	88,6	36,7
	580	2	48,0	88,5	42,5
	580	3	47,5	88,7	42,1
C	560	1	43,0	90,6	38,9
	580	2	49,9	87,7	43,8
	580	3	50,4	87,8	44,3

Così il catalizzatore rigenerato secondo l'invenzione (catalizzatore C) ha proprietà identiche, perfino superiori, a quelle del catalizzatore di origine (catalizzatore A) o a quelle di un catalizzatore rigenerato secondo le tecniche precedenti (catalizzatore B). La rigenerazione secondo l'invenzione, in un solo stadio, permette quindi al catalizzatore ricoperto da coke di recuperare le sue proprietà iniziali.

Rivendicazioni

1. Processo di rigenerazione di un catalizzatore comprendente almeno un elemento metallico scelto nel gruppo formato da platino, palladio, rutenio, rodio, osmio, iridio e nichel su di un supporto a base di un ossido refrattario, il detto catalizzatore essendo disattivato da un deposito di coke, il detto processo essendo **caratterizzato** dal fatto che la detta rigenerazione è un trattamento con un gas contenente almeno ossigeno molecolare e cloro, ad una temperatura compresa tra 20 e 800°C e ad una portata di gas totale, espressa in litri di gas per ora e per grammo di catalizzatore, compresa tra 0,05 e 20.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui la rigenerazione comprende uno stadio di mantenimento della temperatura tra 250 e 600°C.

3. Processo secondo una delle rivendicazioni 1 o 2, in cui la detta rigenerazione è un trattamento con un gas

Così il catalizzatore rigenerato secondo l'invenzione (catalizzatore C) ha proprietà identiche, perfino superiori, a quelle del catalizzatore di origine (catalizzatore A) o a quelle di un catalizzatore rigenerato secondo le tecniche precedenti (catalizzatore B). La rigenerazione secondo l'invenzione, in un solo stadio, permette quindi al catalizzatore ricoperto da coke di recuperare le sue proprietà iniziali.

Rivendicazioni

1. Processo di rigenerazione di un catalizzatore comprendente almeno un elemento metallico scelto nel gruppo formato da platino, palladio, rutenio, rodio, osmio, iridio e nichel su di un supporto a base di un ossido refrattario, il detto catalizzatore essendo disattivato da un deposito di coke, il detto processo essendo **caratterizzato** dal fatto che la detta rigenerazione è un trattamento con un gas contenente almeno ossigeno molecolare e cloro, ad una temperatura compresa tra 20 e 800°C e ad una portata di gas totale, espressa in litri di gas per ora e per grammo di catalizzatore, compresa tra 0,05 e 20.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui la rigenerazione comprende uno stadio di mantenimento della temperatura tra 250 e 600°C.

3. Processo secondo una delle rivendicazioni 1 o 2, in cui la detta rigenerazione è un trattamento con un gas

contenente almeno ossigeno molecolare e cloro, che comprende una messa in presenza del gas e del catalizzatore a temperatura ambiente, poi una salita in temperatura progressiva e controllata, la velocità di salita della temperatura essendo compresa tra 1 e 10°C/minuto, seguita da uno stadio di mantenimento della temperatura tra 250 e 600°C.

4. Processo secondo una delle rivendicazioni 1 o 2, in cui la detta rigenerazione è un trattamento con un gas contenete almeno ossigeno molecolare e cloro, che comprende una messa in presenza del gas del catalizzatore direttamente ad una temperatura compresa tra 250 e 600°C.

5. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui il tenore in ossigeno molecolare nel detto gas è compreso tra 0,3 e 51% (molare) e il tenore in cloro nel detto gas, espresso in % molare di Cl_2, è compreso fra 0,02 e 3%.

6. Processo secondo la rivendicazione 5, in cui il tenore in ossigeno molecolare nel detto gas è compreso tra 1 e 22% (molare) e il tenore in cloro del detto gas, espresso in moli di Cl_2 è compreso tra 0,1 e 1%.

7. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui il detto elemento metallico è il platino.

8. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui il detto supporto è allumina.

9. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 8, in cui il detto catalizzatore comprende inoltre almeno un elemento aggiuntivo scelto nel gruppo formato dagli elementi seguenti: germanio, stagno, indio, titanio, renio, tungsteno, cromo, ferro, un metallo alcalino, un alogeno, boro, carbonio, azoto, ossigeno, silicio, fosforo, zolfo, arsenico, selenio, tellurio.

Milano, lì **25 novembre 1994**

p. la ditta Institut Français du Pétrole

de Dominicis & Mayer S.r.l.

Un mandatario

MOL/mb