MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	**102007901547589**
Data Deposito	**03/08/2007**
Data Pubblicazione	**03/02/2009**

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	L		

Titolo

PROCESSO INTEGRATO DI CRACKING CATALITICO FLUIDO PER OTTENERE MISCELE IDROCARBURICHE CON ELEVATE QUALITA' COME CARBURANTE.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: ENI S.p.A.

con sede in: ROMA

La presente invenzione riguarda un processo integrato di cracking catalitico fluido (FCC) che permette di ottenere miscele idrocarburiche con elevate qualità come carburante. Secondo un aspetto particolare riguarda un processo integrato comprendente uno stadio di cracking catalitico fluido in cui tagli idrocarburici di origine petrolifera vengono convertiti in miscele ad elevato contenuto di light cycle oil (LCO) di alta qualità in termini di densità e natura degli aromatici contenuti, che, dopo uno stadio di separazione ed un stadio di idrotrattamento, viene sottoposto ad uno stadio di upgrading mediante trattamento con idrogeno e con un catalizzatore comprendente uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir, Ru, Rh e Re e un silico alluminato di natura acida. Detto stadio di upgrading comprendente l'arricchimento della miscela risultante in composti alchilbenzenici, originati almeno in parte dalla conversione delle strutture nafto-aromatiche contenute nel taglio LCO, generate sia durante lo stadio di FCC che durante lo stadio di idrotrattamento. Il processo

integrato della presente invenzione porta a miscele idrocarburiche con elevato indice di cetano e ridotta densità, risultato quest'ultimo di entità paragonabile a quella che si otterrebbe tramite dearomatizzazione totale, ma che viene realizzato con un consumo di idrogeno nettamente inferiore.

In WO 2006/124175 viene descritto un processo per la conversione di tagli idrocarburici per produrre olefine, composti aromatici e diesel a basso conte-nuto di zolfo, che comprende uno stadio di cracking catalitico fluido a produrre olefine e, in minor quantità, LCO, uno stadio di trasformazione della parte alto bollente delle olefine in etilene e propilene e uno stadio di hydrocracking in cui il taglio LCO viene trasformato principalmente in aromatici e in una minor percentuale di diesel a basso contenuto di zolfo.

In WO2007/006473 viene descritto un processo per migliorare le qualità come carburante di miscele idrocarburiche idrotrattate che comprende porre a contatto dette miscele con idrogeno in presenza di un sistema catalitico comprendente uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir, Ru, Rh e Re e un silico alluminato di natura acida.

E' stato ora da noi trovato un processo integrato per

la produzione di miscele idrocarburiche con elevate qualità come carburanti che comprende uno stadio di cracking catalitico fluido (FCC) a dare una frazione di LCO, uno stadio di idrotrattamento di detta frazione di LCO e uno stadio di upgrading del risultante LCO idrotrattato mediante reazione con idrogeno in presenza di un sistema catalitico comprendente uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir, Ru, Rh e Re e un silico alluminato di natura acida.

E' un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione realizzare lo stadio di cracking catalitico fluido (FCC) in condizioni tali da ottenere con elevata resa una frazione LCO di miglior qualità in termini di densità e di natura degli aromatici contenuti. In particolare in questo caso la frazione LCO risulta caratterizzata non solo da una alta qualità in termini di densità, ma anche da una composizione favorevole in termini di aromatici che la rende particolarmente adatta ad essere trattata negli stadi successivi del processo integrato dell'invenzione. Infatti il contenuto di poliaromatici risulta inferiore rispetto ai tagli LCO ottenuti nelle normali condizioni di FCC, mentre è maggiore il contenuto di composti benzonaftenici. Questo arricchimento preliminare in composti benzonaftenici

semplifica i successivi stadi di idrotrattamento e upgrading, permettendo di ottenere miscele con ottime caratterisitiche come carburanti utilizzando quantità globali di idrogeno inferiori rispetto a quanto descritto nell'arte nota.

Inoltre la miscela risultante dallo stadio FCC contiene come maggior sottoprodotto HCO, che può essere riciclato, almeno in parte, allo stadio di FCC permettendo così di raggiungere una più alta resa globale a LCO.

E' quindi oggetto della presente invenzione un processo integrato per la conversione di tagli idrocarburici di origine petrolifera in miscele idrocarburiche con elevate qualità come carburante che comprende i seguenti stadi:

- sottoporre il taglio idrocarburico a cracking catalitico fluido (FCC) per produrre Light cycle oil (LCO),
- sottoporre il Light cycle oil ad idrotrattamento,
- porre a reagire il Light cycle oil idrotrattato derivante dallo stadio precedente di idrotrattamento con idrogeno in presenza di un sistema catalitico comprendente :

a) uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir , Ru, Rh e Re

b) un silico-alluminato di natura acida scelto tra

una zeolite appartenente alla famiglia MTW e una silico-allumina micro-mesoporosa completamente amorfa avente un rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 compreso tra 30 e 500, un'area superficiale maggiore di 500 m^2/g, un volume dei pori compreso tra 0.3 e 1.3 ml/g , un diametro medio dei pori minore di 40 Å.

Secondo un aspetto particolarmente preferito il processo della presente invenzione viene realizzato mediante i seguenti stadi:

1) si sottopone un taglio idrocarburico di origine petrolifera a cracking catalitico fluido (FCC) per produrre una miscela contenente LCO,

2) si sottopone a separazione la miscela risultante dallo stadio precedente di FCC in modo da separare almeno una frazione LCO e una frazione HCO,

3) eventualmente si rialimenta almeno parte della frazione HCO allo stadio di FCC,

4) si sottopone a idrotrattamento la frazione LCO,

5) si pone a reagire il prodotto risultante dallo step

(4) con idrogeno in presenza di un sistema catalitico comprendente :

a) uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir , Ru, Rh e Re

b) un silico-alluminato di natura acida scelto tra una zeolite appartenente alla famiglia MTW e una

silico-allumina micro-mesoporosa completamente amorfa avente un rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 compreso tra 30 e 500, un'area superficiale maggiore di 500 m^2/g, un volume dei pori compreso tra 0.3 e 1.3 ml/g , un diametro medio dei pori minore di 40 Å.

Tagli idrocarburici adatti ad essere trattati nel primo stadio del processo integrato della presente invenzione sono ad esempio il gas oil, il vacuum gas oil, i residui atmosferici, i prodotti di cracking termico e i residui di hydrocracking.

Lo stadio di FCC può essere condotto secondo le condizioni note all'esperto, descritte ad esempio in Fluid Catalytic Cracking Handbook 2nd edition , Reza Sadeghbeigi, ed. Gulf Professional Publishing, 2000.

In generale il processo di cracking catalitico fluido si articola in due stadi, il cracking condotto nel riser e la rigenerazione del catalizzatore condotta nel rigeneratore, entrambi gli stadi essendo realizzati con catalizzatore in fase fluida. Il catalizzatore è generalmente un composto di silice e allumina sotto forma di polvere porosa di granulometria media di 65-85 micron. La reazione di cracking è sostanzialmente endotermica, viene sostenuta a spese del calore sensibile posseduto dal flusso di catalizzatore rigenerato e avviene ponendo in

contatto la carica idrocarburica con il catalizzatore rigenerato caldo. Le condizione di reazione comprendono una temperatura tra 450 e 650°C, una pressione nella zona di reazione compresa tra 1.3 e 4.5 kg/cm^2 e un rapporto catalizzatore / olio compreso tra 1 e 10 kg/kg, un tempo di residenza dei vapori nella zona di reazione compreso tra 0.5 e 10 secondi, preferibilmente tra 1 e 5 secondi.

La rigenerazione del catalizzatore di cracking esausto avviene per combustione con ossigeno del coke depositato sul catalizzatore ad una temperatura compresa tra 600 e 815°C e ad una pressione del rigeneratore compresa tra 1.3 e 4.5 kg/cm^2 e preferibilmente tra 2.4 e 4.0 kg/cm^2.

Secondo un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione lo stadio di FCC viene condotto in condizioni tali da massimizzare la formazione di LCO e da permettere di ottenere un taglio LCO di alta qualità dal punto di vista della densità e caratterizzato da una composizione particolarmente favorevole in termini di aromatici. In sostanza il contenuto di poliaromatici risulta diminuito rispetto ai tagli LCO ottenuti nelle normali condizioni di FCC, a favore di un maggior contenuto di composti benzonaftenici. Questa caratteristica di composizione

rende più semplici i successivi stadi di idrotrattamento e upgrading, permettendo di ottenere miscele con ottime caratterisitiche come carburanti utilizzando quantità globalmente inferiori di idrogeno rispetto a quanto descritto nell'arte nota. Secondo questo aspetto preferito della presente domanda le elevate rese in LCO ottenute nello stadio di FCC vengono raggiunte mediante la scelta di particolari e selezionate condizioni di temperatura e/o mediante la scelta di particolari temperature di preriscaldo della carica. La scelta di queste particolari condizioni per realizzare lo stadio di FCC permette inoltre di dirigere la reazione di cracking nella direzione di una maggior formazione di HCO come sottoprodotto di reazione, che potendo essere riciclato allo stadio di FCC permette di raggiungere una più alta resa globale a LCO.

Le particolari e selezionate condizioni di temperatura che permettono di massimizzare la formazione di LCO sono quelle comprese nell'intervallo da 490 a 530 C°.

Le particolari temperature di preriscaldo della carica che permettono di massimizzare la resa in LCO sono comprese nell'intervallo da 240 a 350 °C.

In entrambi tali casi si opera preferibilmente ad una

pressione compresa tra 2.0 e 3.5 kg/cm^2.

Per quanto riguarda i restanti parametri di processo si può operare nelle condizioni normalmente utilizzate dall'esperto del ramo.

Conducendo lo stadio FCC in modo tale che almeno una delle precedenti condizioni di temperatura e temperatura di preriscaldo sia soddisfatta si ottiene un resa in LCO maggiorata di almeno il 40 %, il restante complemento a 100 essendo formato da :

- fuel gas (H_2 , C1, C2)
- GPL (C3-C4)
- benzine (C5-210°C)
- HCO (370+ °C)
- coke

Le condizioni di FCC sopra riportate di temperatura e/o temperatura di preriscaldo della carica che permettono di massimizzare la formazione di LCO e di ottenere un taglio LCO di alta qualità dal punto di vista della densità, caratterizzato da una composizione particolarmente favorevole in termini di aromatici, sono nuove e sono un ulteriore aspetto della presente invenzione.

La miscela risultante dal primo stadio del processo integrato della presente invenzione viene separata mediante distillazione.

La frazione HCO ottenuta dalla separazione viene preferibilmente riciclata allo stadio di FCC, ad esempio in miscela con la carica.

La frazione LCO ottenuta dalla separazione, caratterizzata da una composizione in termini di aromatici ricca in composti banzonaftenici, viene sottoposta a idrotrattamento, allo scopo di ridurre il contenuto di azoto e zolfo e di variare la composizione del taglio arricchendola ulteriormente in composti benzonaftenici.

L'idrotrattamento del taglio LCO viene condotto in uno o più reattori a letto fisso, e i letti catalitici possono contenere lo stesso o differenti catalizzatori. Vengono usualmente utilizzati catalizzatori a base di composti metallici del Gruppo VI, e/o del Gruppo VIII, su un supporto, preferibilmente un supporto amorfo, come ad esempio allumina o silice-allumina. Metalli ben utilizzabili sono ad esempio nickel, cobalto, molibdeno e tungsteno. Esempi di catalizzatori ben utilizzabili, e della loro preparazione sono descritti in Hydrocracking Science and Technology, J.Scherzer and A.J. Gruia, Marcel Dekker, 1996. L'idrotrattamento è descritto ad esempio in Catalysis-Science and Technology, Edited by R. Anderson and M.Boudart, Volume 11, Sprinter-

Verlag, del 1996.I catalizzatori di idrotrattamento sono utilizzati nella forma sulfidata. La sulfidazione può essere ad esempio ottenuta inviando sul catalizzatore una opportuna carica addizionata con un composto solforato tipo Dimetildisolfuro (DMDS), Dimetilsolfossido (DMSO) o altri composti che decomponendo danno luogo alla formazione di H_2S.

L'idrotrattamento viene preferibilmente condotto ad una temperatura compresa tra 200°C e 400°C, ancor più preferibilmente ad una temperatura compresa tra 330 e 380 °C. Le pressioni normalmente variano tra 20 e 100 bar, preferibilmente tra 40 e 80 bar.La velocità spaziale LHSV è preferibilmente compresa tra 0.3 e 3 ore^{-1} . Il rapporto H_2/carica è preferibilmente compreso tra 200 e 2000 Nl/l. Durante l'idrotrattamento la carica LCO subisce reazioni di saturazione degli anelli aromatici con riduzione del contenuto di carbonio aromatico e arricchimento in composti naftoaromatici.

Il seguente stadio di upgrading viene realizzato, in accordo con WO2007/006473, in presenza di un sistema catalitico bifunzionale comprendente uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, e Re, e un silico alluminato di natura acida scelto tra una silico-allumina micro-mesoporosa di opportuna

composizione e una zeolite appartenente alla famiglia MTW.

Questo stadio del processo porta ad un sostanziale miglioramento delle proprietà dell'LCO idrotrattato, in particolare in termini di indice (numero) di cetano, densità e curva di distillazione, che è risultato equivalente a quello ottenibile tramite semplice idrogenazione delle strutture aromatiche. In questo stadio si determina una trascurabile formazione di prodotti a basso peso molecolare e sono necessari inferiori consumi di idrogeno rispetto ai processi noti.

Questo stadio viene condotto in presenza di idrogeno, con un sistema catalitico comprendente:

a) uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir , Ru, Rh e Re

b) un silico-alluminato di natura acida scelto tra una zeolite appartenente alla famiglia MTW e una silico-allumina micro-mesoporosa completamente amorfa avente un rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 compreso tra 30 e 500, un'area superficiale maggiore di 500 m^2/g, un volume dei pori compreso tra 0.3 e 1.3 ml/g , un diametro medio dei pori minore di 40 Å.

Questo stadio del processo permette di ottenere un sostanziale aumento dell'indice (numero) di cetano, e una diminuzione della densità e della T95 della

miscela LCO idrotrattata. La miscela LCO così ottenuta risulta, tra l'altro, ulteriormente arricchita in composti alchilbenzenici che almeno in parte si originano dai composti aromatici policiclici parzialmente idrogenati di tipo benzonaftenico sia già presenti nel taglio LCO derivante dal particolare stadio FCC del presente processo integrato sia generati durante l'idrotrattamento.

I catalizzatori utilizzati in questo stadio del processo indirizzano il processo verso la formazione di strutture alchil-benzeniche tramite la idrodeciclizzazione dell'anello naftenico di strutture nafto-benzeniche o dinafto-benzeniche, realizzando così il miglior compromesso possibile tra consumo di idrogeno e miglioramento delle proprietà del prodotto, limitando contemporaneamente sia la reazione di idrogenazione completa degli anelli aromatici che la reazione di cracking a formare prodotti leggeri.

I catalizzatori utilizzati sono quelli descriti nella domanda WO2007/006473. La componente di natura acida (b) della composizione catalitica utilizzata nella presente invenzione può essere scelto tra le zeoliti di tipo MTW: la famiglia MTW è descritta in Atlas of zeolite structure types, W.M.Meier e D.H.Olson, 1987, Butterworths. La zeolite di tipo strutturale MTW, che

ben si presta ad essere utilizzata nella presente invenzione è un silico-alluminato con rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 maggiore o uguale a 20 . Questa zeolite e la sua preparazione sono descritte in A. Katovic e G. Giordano, Chem. Ind. (Dekker) (Syntesis of Porous Materials) 1997, 69 , 127-137. Secondo un aspetto preferito si utilizza la zeolite ZSM-12, descritta in US 3832449, e in Ernst et al., Zeolites, 1987, Vol.7 , Settembre.

Nella preparazione della composizione catalitica la zeolite viene utilizzata nella sua forma acida.

Nel caso in cui il componente di natura acida (b) sia una silico-allumina è un aspetto preferito che il rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 sia compreso tra 50 e 300. Secondo un altro aspetto preferito la silico-allumina ha una porosità compresa tra 0.4 e 0.5 ml/g.

Silico-allumine micro-mesoporose, completamente amorfe, utili per la presente invenzione, chiamate MSA, e la loro preparazione sono descritte in US 5049536, EP 659478, EP 812804. Il loro spettro XRD da polveri non ha struttura cristallina e non mostra alcun picco.

Composizioni catalitiche, utili nella presente invenzione, in cui il componente acido è una silico-allumina di tipo MSA sono descritte in EP 582347.

Le silico-allumine utili per il processo della presente invenzione possono essere preparate, in accordo con EP 659478, a partire da tetralachilammonio idrossido, un composto di alluminio idrolizzabile a Al_2O_3, e un composto di silicio idrolizzabile a SiO_2 , dove detto tetraalchilammonio idrossido è un tetra(C_2-C_5)alchilammonio idrossido, detto composto idrolizzabile dell'alluminio è un alluminio tri(C_2-C_4)-alcossido e detto composto idrolizzabile del silicio è un tetra(C_1-C_5)alchil ortosilicato: questi reagenti sono sottoposti ad idrolisi e gelificazione operando ad una temperatura pari o superiore alla temperatura di ebollizione, alla pressione atmosferica, di qualsiasi alcool che si sviluppa quale sottoprodotto di detta reazione di idrolisi, senza eliminazione o senza sostanziale eliminazione di detti alcool dall'ambiente di reazione. Il gel così prodotto viene essiccato e calcinato, preferibilmente in atmosfera ossidante ad una temperatura da 500 a 700°C, per un periodo di 6-10 ore.

Si opera preparando una soluzione acquosa del teraalchilammonio idrossido e alluminio trialcossido e a detta soluzione acquosa viene aggiunto il tetraalchilorto silicato, operando ad una temperatura inferiore a quella di idrolisi, con quantità dei

reagenti tale da rispettare i rapporti molari SiO_2/Al_2O_3 da 30/1 a 500/1, tetralachilammonio idrossido/SiO_2 da 0.05/1 a 0.2/1 e H_2O/SiO_2 da 5/1 a 40/1 , e si provoca l'idrolisi e gelificazione riscaldando ad una temeperatura superiore a circa 65 °C fino a circa 110°C, operando in autoclave alla pressione autogena del sistema, oppure alla pressione atmosferica in un reattore munito di condensatore.

Per quanto riguarda la componente metallica delle composizioni catalitiche utilizzate nello stadio di upgrading della presente invenzione, è scelta tra Pt, Pd, Ir, Ru, Rh , Re e loro miscele. Secondo un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione il metallo è platino, iridio o loro miscele.

Il metallo o la miscela di metalli è preferibilmente in quantità compresa tra 0.1 e 5 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica, e preferibilmente è compresa tra 0.3 e 1.5 % .

La percentuale in peso del metallo, o dei metalli, si riferisce al contenuto di metallo espresso come elemento metallico; nel catalizzatore finale, dopo calcinazione, detto metallo è in forma di ossido.

Il catalizzatore, prima di essere utilizzato, viene attivato mediante le tecniche note, ad esempio

mediante un trattamento di riduzione, e preferibilmente mediante essiccazione e successiva riduzione. L'essiccazione viene effettuata in atmosfera inerte a temperature da 25 a 100°C, mentre la riduzione è ottenuta per trattamento termico del catalizzatore in atmosfera riducente (H_2) a temperatura compresa tra 300 e 450°C, e una pressione preferibilmente compresa tra 1 e 50 atm.

Il componente di natura acida (b) del catalizzatore che viene utilizzato nello stadio di upgrading del processo della presente invenzione può essere in forma di estruso con leganti tradizionali, quali ad esempio ossido di alluminio, bohemite o pseudo-bohemite. L'estruso può essere preparato secondo le tecniche ben note all'esperto del ramo. Il componente di natura acida (b) e il legante possono essere premiscelati in rapporti ponderali compresi tra 30:70 e 90:10, preferibilmente tra 50:50 e 70:30. Al termine della miscelazione, il prodotto ottenuto è consolidato nella forma finale desiderata, ad esempio in forma di cilindretti estrusi o pastiglie. In alternativa, nel caso in cui il componente (b) è una silico-allumina, può essere utilizzato come componente (b) estruso il catalizzatore in forma estrusa preparato come descritto in EP 665055.

Per quanto riguarda la fase metallica (a) del catalizzatore, può essere introdotta mediante impregnazione o scambio ionico. Secondo la prima tecnica, il componente di natura acida (b), anche in forma estrusa, viene bagnato con una soluzione acquosa di un composto del metallo, operando ad esempio a temperatura ambiente, e ad un pH compreso tra 1 e 4. Si essicca il prodotto risultante, preferibilmente in aria, a temperatura ambiente, e lo si calcina in atmosfera ossidante ad una temperatura compresa tra 200 e 600°C.

Nel caso dell'impregnazione alcolica il componente acido (b) viene sospeso in una soluzione alcolica contenente il metallo. Dopo impregnazione il solido viene essiccato e calcinato.

Secondo la tecnica dello scambio ionico il componente acido (b) viene sospeso in una soluzione acquosa di un complesso o sale del metallo, operando a temperatura ambiente ed a un pH da 6 a 10. Dopo lo scambio ionico il solido viene separato, lavato con acqua essiccato ed infine trattato termicamente in atmosfera inerte od ossidante. Temperature utili allo scopo sono quelle comprese tra 200 e 600 °C.

Composti di metalli ben utilizzabili nelle preparazioni sopra descritte sono: H_2PtCl_6, $Pt(NH_3)_4(OH)_2$,

$Pt(NH_3)_4Cl_2$, $Pd(NH_3)_4(OH)_2$, $PdCl_2$, H_2IrCl_6 $RuCl_3$, $RhCl_3$.

Lo stadio di upgrading del processo della presente invenzione è preferibilmente realizzato ad una temperatura compresa tra 240 e 380 °C, ad una pressione compresa tra 10 e 100 atm, ad un WHSV compreso tra 0.5 e 5 ore^{-1} e con un rapporto tra idrogeno e carica (H_2/HC)compreso tra 400 e 2000 Nlt/kg. Preferibilmente si opera ad una pressione maggiore di 20 atm e inferiore o uguale a 80 atm, mentre la temperatura è preferibilmente compresa tra 250 e 330 °C nel caso in cui il componente acido (b) sia una zeolite di tipo MTW, mentre è preferibilmente compresa tra 300 e 380 °C nel caso in cui il componente acido (b) sia una silico-allumina.

Gli esempi sperimentali che seguono sono riportati per una miglior illustrazione della presente invenzione, rivestono comunque carattere meramente illustativo di aspetti particolari dell'invenzione e non possono essere considerati in alcun modo come limitativi della portata complessiva della stessa.

Esempio 1

Una carica con le caratteristiche riportate in Tabella 1 è alimentata a un impianto pilota FCC tipo DCR (Davison Circulating Riser) utilizzando come catalizzatore NEKTOR 766 prodotto da Grace Davison.

Le condizioni operative e i risultati di conversione e resa sono riportati in Tabella 2 , prima colonna (Caso 1).

La stessa carica, con l'aggiunta del riciclo, è stata successivamente trattata alle condizioni riportate nella seconda colonna di tabella 2 (Caso 2). I relativi risultati sono riportati nella stessa seconda colonna. Nella terza colonna vengono riportati anche i risultati per il caso 2 espressi come variazione di conversione e resa, dove dette variazioni sono state ottenute considerando come 100 % i risultati ottenuti per il Caso 1 :

Tabella 1

TBP		
5%	°C	253
10%	°C	292
30%	°C	391
50%	°C	442
70%	°C	512
Zolfo	Peso%	0.4
CCR	Peso%	2.8
Densità		0.889

Tabella 2

		CASO 1	CASO 2	CASO 2	
Temperatura di reazione	°C	540	520	520	
Temperatura di preriscaldo della carica	°C	230	330	330	
Riciclo	g/ora	0	300	300	
Carica Totale	g/ora	1000	1300	1300	
Conversione	%p	79.1	71.6	-9	%
Gas Secco	%p	2.7	3.3	22	%
GPL	%p	19.6	15.1	-23	%
Benzina	%p	50.9	47.8	-6	%
LCO	%p	10.8	16.4	52	%
HCO	%p	10.1	12.0	19	%
coke	%p	5.9	5.4	-8	%

Dalla Tabella 2 si evidenzia che operando nelle condizioni preferite della presente invenzione, in termini sia di temperatura che di temperatura di preriscaldo, si ottiene un aumento della resa in LCO del 52 %. Il LCO separato mediante distillazione viene poi alimentato ai successivi stadi di hydrotreating e upgrading.

ESEMPIO 2

Una carica con le caratteristiche riportate in Tabella 3 è alimentata a un impianto pilota FCC tipo DCR (Davison Circulating Riser), utilizzando come catalizzatore NOMUS 215P prodotto da Grace Davison. Le condizioni operative e i risultati relativi a

conversione e resa sono riportati in Tabella 4, prima colonna (Caso 3).

La stessa carica, con l'aggiunta del riciclo, è stata successivamente trattata alle condizioni riportate nella seconda colonna di tabella 4 (Caso 4). I risultati ottenuti sono riportati nella stessa seconda colonna.

Nella terza colonna vengono riportati anche i risultati per il caso 4 espressi come variazione di conversione e resa, dove dette variazioni sono state ottenute considerando come 100 % i risultati ottenuti per il Caso 3 :

Tabella 3

TBP		
5%	°C	273
10%	°C	303
30%	°C	386
50%	°C	430
70%	°C	464
90%	°C	510
Zolfo	peso%	0.4
CCR	peso%	0.3
Densità		0.919

Tabella 4

		CASO 3	CASO 4	CASO 4	
Temperatura di reazione	°C	540	520	520	
Temperatura di preriscaldo della carica	°C	220	320	320	
Riciclo	g/ora	0	250	250	
Carica Totale	g/ora	1000	1250	1250	
Conversione	%p	74.5	67.7	-9	%
Gas Secco	%p	3.2	3.6	13	%
GPL	%p	20.3	16.1	-21	%
Benzina	%p	45.9	43.5	-5	%
LCO	%p	16.5	23.8	44	%
HCO	%p	9.0	8.5	-6	%
Coke	%p	5.1	4.5	-12	%

Dalla Tabella 4 si evidenzia che operando nelle condizioni preferite della presente invenzione, in termini sia di temperatura che di temperatura di preriscaldo, si ottiene un aumento della resa in LCO del 44 %. Il LCO separato mediante distillazione può essere alimentato ai successivi stadi di hydrotreating e upgrading.

RIVENDICAZIONI

1) Processo integrato per la conversione di tagli idrocarburici di origine petrolifera in miscele idrocarburiche con elevate qualità come carburante che comprende i seguenti stadi:

- sottoporre il taglio idrocarburico a cracking catalitico fluido (FCC) per produrre Light cycle oil (LCO),
- sottoporre il Light cycle oil ad idrotrattamento,
- porre a reagire il Light cycle oil idrotrattato derivante dallo stadio precedente con idrogeno in presenza di un sistema catalitico comprendente :

a) uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir , Ru, Rh e Re

b) un silico-alluminato di natura acida scelto tra una zeolite appartenente alla famiglia MTW e una silico-allumina micro-mesoporosa completamente amorfa avente un rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 compreso tra 30 e 500, un'area superficiale maggiore di 500 m^2/g, un volume dei pori compreso tra 0.3 e 1.3 ml/g , un diametro medio dei pori minore di 40 Å.

2) Processo in accordo con la rivendicazione 1 comprendente i seguenti stadi:

(1) sottoporre il taglio idrocarburico a cracking catalitico fluido (FCC) per produrre una miscela contenente LCO,

(2) sottoporre a separazione la miscela risultante dallo stadio precedente di FCC in modo da separare almeno una frazione LCO e una frazione HCO,

(3) eventualmente rialimentare almeno parte della frazione HCO allo stadio di FCC,

(4) sottoporre a idrotrattamento la frazione LCO,

(5) porre a reagire il prodotto risultante dal precedente stadio (4) con idrogeno in presenza di un sistema

catalitico comprendente :

a) uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir , Ru, Rh

e Re

b) un silico-alluminato di natura acida scelto tra una zeolite appartenente alla famiglia MTW e una

silico-allumina micro-mesoporosa completamente amorfa avente un rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 compreso tra 30 e 500, un'area superficiale maggiore di 500 m^2/g, un volume dei pori compreso

tra 0.3 e 1.3 ml/g , un diametro medio dei pori minore di 40 Å.

3) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui i tagli idrocarburici di origine petrolifera

trattati nel primo stadio del processo integrato sono il gas oil, il vacuum gas oil, i residui atmosferici, i prodotti di cracking termico e i residui di hydrocracking.

4) Processo in accordo con la rivendicazione 1, 2 o 3 in cui lo stadio di cracking catalitico fluido viene condotto ad una temperatura che varia tra 450 e 650°C, una pressione nella zona di reazione compresa tra 1.3 e 4.5 kg/cm^2 e un rapporto catalizzatore / olio compreso tra 1 e 10 kg/kg, un tempo di residenza dei vapori nella zona di reazione compreso tra 0.5 e 10 secondi.

5) Processo in accordo con una o più delle precedenti rivendicazioni in cui lo stadio di cracking catalitico fluido viene condotto ad una temperatura nell'intervallo da 490 a 530 C°.

6) Processo in accordo con una o più delle rivendicazioni da 1 a 5 in cui nello stadio di cracking catalitico fluido la temperatura di preriscaldo della carica è compresa nell'intervallo da 240 a 350 °C.

7) Processo in accordo con la rivendicazione 2 in cui la frazione HCO ottenuta dalla separazione viene riciclata almeno in parte allo stadio di FCC.

8) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in

cui l'idrotrattamento viene condotto in presenza di un catalizzatore a base di composti metallici del Gruppo VI, e/o del Gruppo VIII, su un supporto.

9) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui l'idrotrattamento viene condotto ad una temperatura compresa tra 200°C e 400°C.

10) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui la temperatura è compresa tra 330 e 380 °C.

11) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui nello stadio di idrotrattamento la pressione varia tra 20 e 100 bar.

12) Processo in accordo con la rivendicazione 11 in cui la pressione varia tra 40 e 80 bar.

13) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui il componente di natura acida (b) è una silico-allumina con un rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 compreso tra 50 e 300.

14) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui il componente di natura acida (b) è una silico-allumina con una porosità compresa tra 0.4 e 0.5 ml/g.

15) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui il componente di natura acida (b) è una silico-allumina micro-mesoporosa con uno spettro XRD da polveri che non ha struttura cristallina e non

mostra alcun picco.

16) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui il metallo della componente (a) è scelto tra platino, iridio o loro miscele.

17) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui il metallo o la miscela di metalli della componente (a) è in quantità compresa tra 0.1 e 5 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica, dove la percentuale in peso del metallo, o dei metalli, si riferisce al contenuto di metallo espresso come elemento metallico.

18) Processo in accordo con la rivendicazione 17 in cui il metallo è in quantità compresa tra 0.3 e 1.5 % .

19) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui il light cycle oil idrotrattato viene posto a reagire con idrogeno in presenza del sistema catalitico comprendente :

a) uno o più metalli scelti tra Pt, Pd, Ir , Ru, Rh e Re

b) un silico-alluminato di natura acida scelto tra una zeolite appartenente alla famiglia MTW e una silico-allumina micro-mesoporosa completamente amorfa avente un rapporto molare SiO_2/Al_2O_3 compreso tra 30 e 500, un'area superficiale maggiore di 500 m^2/g, un volume dei pori compreso tra 0.3 e 1.3 ml/g , un

diametro medio dei pori minore di 40 Å,
ad una temperatura compresa tra 240 e 380 °C, ad una pressione compresa tra 10 e 100 atm, ad un WHSV compreso tra 0.5 e 5 ore^{-1} e con un rapporto tra idrogeno e carica (H_2/HC)compreso tra 400 e 2000 Nlt/kg.

20) Processo in accordo con la rivendicazione 19 in cui il componente acido (b) è una zeolite MTW , la pressione è maggiore di 20 atm e inferiore o uguale a 80 atm, e la temperatura è compresa tra 250 e 330 °C .

21) Processo in accordo con la rivendicazione 19 in cui il componente acido (b) è una silico-allumina, la pressione è maggiore di 20 atm e inferiore o uguale a 80 atm, e la temperatura è compresa tra 300 e 380 °C.

22) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui l'idrotrattamento viene condotto ad una velocità spaziale LHSV compresa tra 0.3 e 3 ore^{-1} .

23) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 in cui nello stadio di idrotrattamento si utilizza un rapporto H_2/carica compreso tra 200 e 2000 Nl/l.

24) Processo di cracking catalitico fluido (FCC) per la conversione di tagli idrocarburici di origine petrolifera a miscele contenenti Light cycle oil (LCO) condotto ad una temperatura compresa tra 490 e

530 C°.

25) Processo di cracking catalitico fluido (FCC) per la conversione di tagli idrocarburici di origine petrolifera a miscele contenenti Light cycle oil (LCO) in cui la temperatura di preriscaldo è compresa nell'intervallo da 240 e 350 °C.

26) Processo di cracking catalitico fluido (FCC) in accordo con le rivendicazioni 24 e 25 in cui la temperatura di preriscaldo è compresa nell'intervallo da 240 e 350 °C e il processo è condotto ad una temperatura compresa tra 490 e 530 C°.