



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

DOMANDA NUMERO	101998900710101
Data Deposito	14/10/1998
Data Pubblicazione	14/04/2000

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	G		

Titolo

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI UN MATERIALE PER MISCELA DI BENZINA
DEBENZENATO E ISOMERIZZATO TRAMITE L'UTILIZZO DI UN CATALIZZATORE
FUNZIONALE DOPPIO.

1 Descrizione di brevetto per modello industriale di utilità

2 Titolo:

3 **PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI UN MATERIALE PER MISCELA**
4 **DI BENZINA DEBENZENATO E ISOMERIZZATO TRAMITE**
5 **L'UTILIZZO DI UN CATALIZZATORE FUNZIONALE DOPPIO**

6 Richiedente:

7 **CHINESE PETROLEUM CORPORATION**

8 con sede in:

9 No. 83, Chunghwa Rd., Sec. 1 - **TAIPEI, TAIWAN R.O.C.**

10 Inventore: **LEE** Chung-Her, **TSAI** Chi-Hsing e **FUNG** Jingly

11 Rappresentato/i dal mandatario D'Agostini Giovanni della D'AGOSTINI

12 ORGANIZZAZIONE Via Giusti 17, 33100 UDINE

13 DEPOSITATA il **12 FEB. 1997** con N.

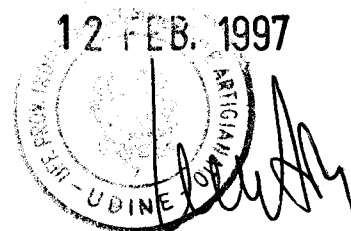
14 **DESCRIZIONE**

15 CAMPO DEL TROVATO

16 Il presente trovato riguarda un processo per la produzione di un
17 materiale per miscela di benzina debenzenato ed isomerizzato proveniente
18 da un flusso di raffineria contenente benzene più particolarmente
19 utilizzando un catalizzatore a funzione doppia, preferibilmente in un
20 reattore singolo / o reattore di distillazione catalitica.

21 DATI RELATIVI AL TROVATO

22 Tra i componenti della benzina, il benzene è un noto cancerogeno ed
23 uno dei maggiori elementi tossici che inquinano l'aria. Gli emendamenti
24 dell'Atto per l'Aria Pulita (CAAA) del 1990 specificano che il contenuto di
25 benzene nella benzina Americana riformulata devono essere limitati all'1.0



UD 97U0000007

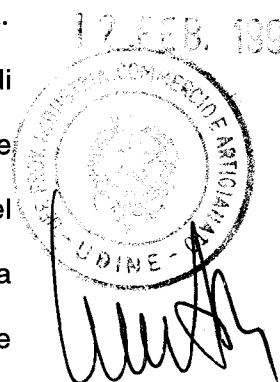
1 vol %. É perciò molto auspicabile rimuovere il benzene dal materiale di
2 miscela per benzina in modo da renderlo riformato.

3 Ci sono molte tecniche precedenti per i processi di rimozione del
4 benzene che, di fatto, trovano difficoltà nel produrre benzina di alta qualità.

5 Per esempio, il brevetto U.S. no. 5,189,233 divulga un processo di
6 idrogenazione a due fasi per la produzione di cicloesano mediante
7 l'idrogenazione del benzene in fase liquida che comprende il contatto del
8 benzene con l'idrogeno in presenza di una base catalizzatrice miscelata
9 comprendente un primo catalizzatore che è un catalizzatore di idrogenazione
10 meno attivo selezionato fra elementi del gruppo VIII della Tavola Periodica
11 ed un secondo, catalizzatore più attivo, comprendente un metallo del Gruppo
12 VIII supportato da un ossido quale l'allumina, il silicio, od i titani. Il
13 vantaggio di questa designazione è di mitigare l'aumento rapido della
14 temperatura di reazione senza usare alcun diluente. Ma il cicloesano di
15 ottano inferiore realizzato in questo processo non é adatto ad un materiale
16 per miscela di benzina.

17 Il brevetto U.S. no. 5,210,348 divulga un processo che rende
18 alchilata la parte ricca di benzene del flusso di raffineria con le olefine C₂-
19 C₄ in una zona di alchilazione di una colonna di distillazione catalitica. La
20 restante frazione leggera è idrogenata per convertire sostanzialmente tutto
21 il restante benzene non-alchilato in cicloesano ed è isomerizzata per
22 convertire le paraffine normali C₅-C₇ in isoparaffine in un reattore
23 singolo.

24 Gli svantaggi di questo processo sono rappresentati dagli aromatici
25 contenuti nel materiale per miscela di benzina che non possono essere



1 ridotti effettivamente al livello desiderato ed anche dal fatto che si
2 consumano le olefine valide C₂-C₄.

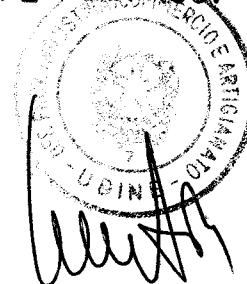
3 A questo riguardo, è altamente auspicabile idrogenare il benzene nel
4 flusso di raffineria contenente benzene in un cicloesano e
5 contemporaneamente un cicloesano isomerizzato in un metilciclopentano, e
6 le paraffine normali C₅-C₇ in isoparaffine utilizzando un catalizzatore
7 funzionale doppio, preferibilmente in un reattore singolo / o reattore di
8 distillazione catalitico.

9 SOMMARIO

10 Il presente trovato divulga un processo per la produzione di un
11 materiale per miscela di benzina proveniente da un flusso di raffineria
12 contenente benzene utilizzando un catalizzatore funzionale doppio,
13 preferibilmente in un reattore singolo, per idrogenare il benzene in
14 cicloesano e contemporaneamente isomerizzare il cicloesano in
15 metilciclopentano e le paraffine normali C₅-C₇ in isoparaffine per
16 minimizzare la perdita del numero di ottani.

17 Il presente processo è applicabile ai flussi di raffineria contenenti
18 benzene, comprendenti riformato, FCC (Piroscissione per catalisi di
19 fluido) benzina, nafta di prima distillazione e coker nafta, tra altri. il
20 riformato è un materiale di alimentazione preferibile. La Tavola 1 mostra
21 le proprietà del riformato che è idoneo al presente trovato. La tavola 2
22 mostra i componenti di un tipico riformato e la tavola 3 mostra i
23 componenti di un tipico riformato leggero. Il materiale di alimentazione
24 potrebbe anche includere una miscela di frazione leggera di benzina FCC / o
25 coker nafta (ebollizione sotto 95°C) ed un riformato leggero. I materiali di

12 FEB 1997



1 alimentazione preferibili potrebbero contenere benzene nella proporzione
2 di 2 wt % a 15 wt % e un'ebollizione fra 15°C e 105°C.

3 BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

4 La Fig. 1 mostra un disegno schematico di una concretizzazione preferibile
5 secondo il processo del presente trovato.

6 La Fig. 2 mostra un disegno schematico di un'altra concretizzazione secondo
7 il processo del presente trovato.

8 DESCRIZIONE DETTAGLIATA DEL TROVATO

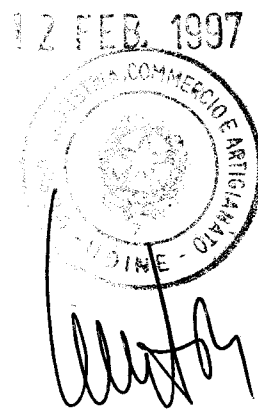
9 A. In riferimento alla Fig. 1

10 (1) Un flusso di raffineria contenente benzene, come un riformato,
11 alimentato in una prima colonna di distillazione 12 tramite la linea 10 da
12 essere distillato in una frazione più leggera ricca di benzene ed in una
13 frazione più pesante povera di benzene.

14 La frazione più pesante povera di benzene sarà allora inviata
15 direttamente ad un contenitore del materiale per miscela di benzina (non
16 mostrato) tramite la linea 16.

17 Una frazione di riformato leggera C₅-200°F esce dalla colonna di
18 distillazione tramite la linea 14 e viene mescolata con un gas di recupero di
19 idrogeno di aggiunta e gas leggero da un separatore di gas dal liquido 30
20 tramite la linea 36 attraverso un compressore 34 quindi ad un reattore di
21 idrogenazione ed isomerizzazione 20.

22 Il rapporto molare di idrogeno a idrocarburo nell'alimentazione
23 miscelata può variare da circa 0.01/1 a 5/1. La velocità di alimentazione
24 dell'alimentazione miscelata può variare da circa 0.1 a 10 hr⁻¹ di LHSV
25 (Velocità di Spazio Oraria del Liquido).



1 (2) Il reattore a funzione doppia 20 contiene un catalizzatore funzionale
2 doppio ad alta attività per idrogenare l'idrocarburo ricco di benzene in
3 prodotti privi di benzene includenti cicloesano e normali paraffine C₅-C₇
4 a basso numero di ottani e contemporaneamente per isomerizzare i prodotti
5 debenzenati in metilciclopentano e le isoparaffine C₅-C₇ con più alto
6 numero di ottani.

7 Le condizioni reattive del reattore 20 includono una temperatura che
8 rientra in uno raggio da 100°C a 300°C, una pressione che rientra in un
9 raggio da 50 psig a 1500 psig, preferibilmente fra 100 -500 psig.

10 (3) Il flusso dal reattore 20 passa attraverso uno scambiatore di calore 22
11 tramite la linea 24 ed in un separatore di gas dal liquido 30 tramite la linea
12 25.

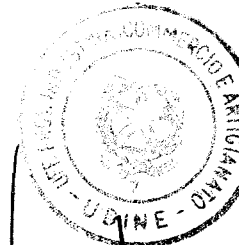
13 Il gas dal separatore di gas dal liquido 30 è mescolato con idrogeno di
14 aggiunta proveniente dalla linea 32 e riciclato tramite la linea 35
15 attraverso il compressore 34 e la linea 36 al reattore 20 dopo essere
16 mescolato con la frazione ricca di benzene dalla colonna di distillazione 12
17 tramite la linea 14 come sopra descritto.

18 (4) Il prodotto liquido dal fondo del separatore di gas dal liquido 30 è
19 alimentato tramite la linea 38 alla colonna di distillazione 40.

20 La colonna di distillazione 40 separa i rimanenti idrocarburi C₁-C₄
21 dai prodotti liquidi. Il gas C₁-C₄ verrà fatto uscire attraverso la linea 44
22 per il recupero dell'isobutano o usato come combustibile.

23 Il prodotto liquido nella colonna di distillazione 40 è allora inviato al
24 serbatoio del materiale per miscela di benzina (non mostrato) tramite la
25 linea 42.

12 FEB. 1997



1 B. In riferimento alla Fig. 2.

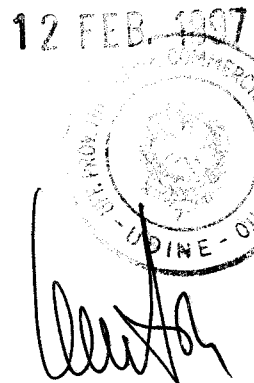
2 (1) Un reattore per la distillazione catalitica 112 è la combinazione di una
3 colonna di distillazione 12 e di un reattore a funzione doppia 20 mostrato
4 nella Fig. 1, avente una zona di distillazione in una porzione inferiore ed
5 una zona reagente catalitica in una porzione superiore con un catalizzatore
6 funzionale doppio in questa, e cioè per definizione un reattore per la
7 distillazione catalitica per questa.

8 Un flusso di raffineria contenente benzene, quale un riformato,
9 alimentato nelle zona di distillazione del reattore 112 tramite la linea 110
10 per distillare il flusso di raffineria contenente benzene in una frazione più
11 pesante povera di benzene e in una frazione più leggera ricca di benzene.

12 La frazione più pesante povera di benzene è inviata direttamente ad
13 una cisterna di materiale per miscela di benzina (non mostrata) tramite la
14 linea 116 mentre la frazione più leggera ricca di benzene passa
15 direttamente attraverso la zona reagente catalitica della colonna 112.

16 Un gas di riciclo dell'idrogeno di aggiunta e gli idrocarburi C₁-C₄
17 sono retroalimentati da un separatore di gas dal liquido 130 tramite una
18 linea 136 tramite un compressore 134 è alimentato alla zona reagente
19 catalitica della colonna 112 e mescolato con una frazione ricca di benzene in
20 un rapporto molare di idrogeno a idrocarburo compreso tra circa 0.01/1 a
21 5/1.

22 La frazione ricca di benzene viene poi idrogenata in prodotti
23 debenzenati includenti il cicloesano e le paraffine C₅-C₇ di basso ottano e
24 contemporaneamente per isomerizzare i prodotti debenzenati in
25 metilcicloeptano e isoparaffine C₅-C₇ di ottano più alto.



1 Le condizioni di reazione del reattore 112 includono una temperatura
2 che rientra nel campo da 100° C a 300° C, una pressione che rientra nel
3 campo tra 50 psig. a 1500 psig., preferibilmente tra 50 psig. e 500 psig.,
4 e una WHSV (Velocità Spaziale Oraria del Peso) che rientra in un campo da
5 0.1 a circa 10 hr-1.

6 (2) Il flusso che fuoriesce dal reattore 112 viene inviato al
7 separatore di gas dal liquido 130 tramite la linea 124, poi il gas separato
8 nel separatore 130 è mescolato con idrogeno di aggiunta dalla linea 132 ed
9 inviato al compressore 134 tramite la linea 135 quindi retrocesso alla
10 zona di reazione catalitica del reattore 112.

11 (3) Mentre il prodotto liquido nel separatore 130 è inviato alla
12 colonna di distillazione 140 per separare il rimanente gas leggero C₁-C₄
13 dal prodotto liquido.

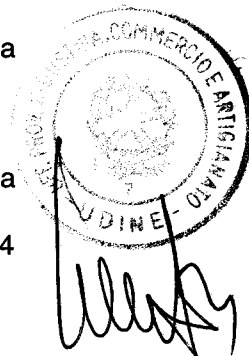
14 Gli idrocarburi C₁-C₄ dalla colonna 140 saranno raccolti
15 attraverso la linea 144 per il recupero dell'isobutano o usati come
16 carburante.

17 Il prodotto liquido nella colonna di distillazione 40 viene poi inviato
18 ad una cisterna del materiale per la miscela di benzina (non mostrato)
19 tramite la linea 142.

20 C. Il catalizzatore funzionale doppio usato nel presente trovato per
21 fornire una funzione di idrogenazione ed isomerizzazione ad alta attività può
22 comprendere un gruppo di metalli VIII, preferibilmente platino e zeolite a
23 larghi pori, preferibilmente una Beta; una Mordenite o una zeolite Y.

24 (a) Il catalizzatore funzionale doppio composto di platino e o di una zeolite
25 Beta o di una zeolite Mordenite è preformato tramite le seguenti fasi:

12 FEB. 1997



1 (1) mescolare ed impastare la polvere di zeolite Beta o Mordenite con un
2 legante come la polvere pseudoboemite in un rapporto di 65:35 per peso,
3 acqua e acido nitrico;

4 (2) estrudere la miscela della fase (1) attraverso una pasta malleabile;

5 (3) calcinare l'estruso a 538° C per 3 ore;

6 (4) cambiare gli ioni ad un estruso con una soluzione di nitrato
7 d'ammoniaca al platino da 4.8 mM ed un nitrato d'ammoniaca 1.0 N a
8 temperatura ambiente per 24 ore;

9 (5) essiccare il predetto materiale ad una temperatura di 90° C; quindi

10 (6) calcinare a 350° C per 3 ore. Eventualmente, il catalizzatore contiene
11 platino in peso % per circa 0.9 -1.0.

12 (b) Mentre il catalizzatore funzionale doppio composto da platino e da una
13 zeolite Y è preformato tramite le seguenti fasi:

14 (1) mescolare e impastare la polvere di zeolite Y con un legante di polvere
15 di pseudoboemite in un rapporto di 65:35 per peso, acqua e acido nitrico;

16 (2) estrudere la miscela della fase (1) attraverso una pasta malleabile;

17 (3) calcinare l'estruso a 538° C per 3 ore;

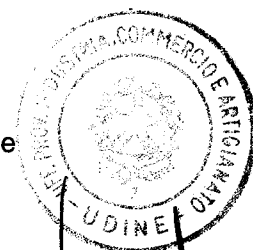
18 (4) attuare uno scambio ionico ad un estruso con una soluzione di nitrato
19 d'ammoniaca al platino da 2.4 mM a temperatura ambiente per 24 ore;

20 (5) essiccare il predetto materiale ad una temperatura di 90° C; quindi

21 (6) calcinare a 350° C per 3 ore. Eventualmente, il catalizzatore contiene
22 platino in peso % per circa 0.3.

23 I risultati della prova di attività del menzionato catalizzatore
24 contenente tre diversi tipi di zeolite sono mostrati nella tavola 5, ed i

12 FEB. 1997



1 componenti del riformato leggero usato per la prova sono mostrati nella
2 tavola 4. La prova viene condotta come segue:

3 1. Preparazione:

4 caricare 10c.c di un catalizzatore estruso da 1/16 pollici in un reattore di
5 acciaio inossidabile che ha un diametro di 7/8 pollici, e quindi introdurre
6 idrogeno nel reattore ad una temperatura di 400° C per 4 ore per attivare
7 il catalizzatore a funzione doppia.

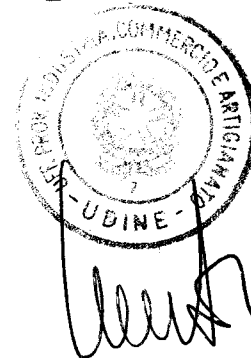
8 2. Prova:

9 Alimentare il riformato leggero ricco di benzene che è stato distillato dal
10 riformato completo e idrogeno in un rapporto molare 2.3/1 in un reattore
11 ad una velocità di alimentazione di 20 c.c/hr.

12 3. Analisi:

13 I prodotti di reazione sono analizzati da un cromatografo del gas dotato
14 di una colonna capillare PetrocolTM da 50 metri (Supelco Inc.). Parte dei
15 risultati sono elencati nella tavola 5.

12 FEB. 1997



RIVENDICAZIONI:

1. Processo per la produzione di un materiale per miscela di benzina debenzenata ed isomerizzata da un flusso di raffineria contenente benzene utilizzando un catalizzatore funzionale doppio, comprendente:

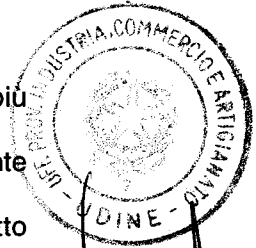
(i) una fase di distillazione per separare detto flusso di raffineria contenente benzene in una frazione più pesante sostanzialmente povera di benzene ed in una frazione più leggera ricca di benzene in una colonna di distillazione.

(ii) una fase reagente a funzione doppia per idrogenare detta frazione più leggera ricca di benzene in un prodotto debenzenato e contemporaneamente isomerizzare il cicloesano e le comuni paraffine C5-C7 di un prodotto debenzenato a basso numero di ottani in metilciclopentano e le isoparaffine C5-C7 di più alto numero di ottani all'interno di un singolo reattore avente un catalizzatore funzionale doppio in esso.

2. Processo per la produzione di un materiale per miscela di benzina debenzenata ed isomerizzata da un flusso di raffineria contenente benzene utilizzando un catalizzatore funzionale doppio, comprendente:

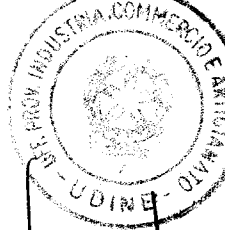
un reattore per la distillazione catalitica che combina una zona di distillazione ed una zona reagente a funzione doppia all'interno di un singolo reattore. La zona di distillazione dovrebbe separare detto flusso di raffineria contenente benzene in una frazione più pesante sostanzialmente povera di benzene ed una frazione più leggera ricca di benzene e quindi una zona reagente a funzione doppia per convertire detta frazione più leggera ricca di benzene in prodotti debenzenati e isomerizzati usando un catalizzatore funzionale doppio.

2 FEB. 1997



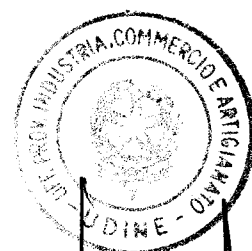
- 1 3. Processo come presentato nella rivendicazione 1, in cui dette condizioni
2 reagenti a funzione doppia includono una temperatura che rientra in un
3 campo da circa 100°C a circa 300° C, una pressione che rientra in un
4 campo da circa 50 psig., a circa 1500 psig., un rapporto molare idrogeno a
5 idrocarburo che rientra in una campo da circa 0.01 a circa 5, ed un LHSV
6 (velocità spaziale oraria del liquido) che rientra in un campo da circa 0.1 a
7 circa 10 hr. -1.
- 8 4. Processo come presentato nella rivendicazione 2, in cui dette condizioni
9 reagenti a funzione doppia includono una temperatura che rientra in un
10 campo da circa 100°C a circa 300° C, una pressione che rientra in un
11 campo da circa 50 psig., a circa 1500 psig., un rapporto molare idrogeno a
12 idrocarburo che rientra in una campo da circa 0.01 a circa 5, ed un WHSV
13 che rientra in un campo da circa 0.1 a circa 10 hr. -1.
- 14 5. Processo come presentato sia nella rivendicazione 1 che nella 2, in cui
15 detto catalizzatore funzionale doppio comprende un gruppo di metalli VIII,
16 ed una zeolite aluminosilicata.
- 17 6. Processo come presentato nella rivendicazione 5, in cui detto Gruppo di
18 metalli VIII di detto catalizzatore funzionale doppio comprende il platino.
- 19 7. Processo come presentato nella rivendicazione 6, in cui detta zeolite di
20 detto catalizzatore funzionale doppio è la Zeolite Beta.
- 21 8. Processo come presentato nella rivendicazione 6, in cui detta zeolite di
22 detto catalizzatore funzionale doppio è la Zeolite Mordenite.
- 23 9. Processo come presentato nella rivendicazione 6, in cui detta zeolite di
24 detto catalizzatore funzionale doppio è la Zeolite Y.

12 FEB. 1997



- 1 10. Processo come presentato nella rivendicazione 1, in cui almeno il 25
- 2 wt% del cicloesano risultato dall'idrogenazione del benzene è isomerizzato
- 3 in metilciclopentano nella detta zona reagente all'interno di detto reattore di
- 4 distillazione catalitica.

12 FEB. 1997



1 TAVOLA 1

2 -----

3 Le proprietà del Riformato

4 -----

5 Gravità 0.72 - 0.85

6 Punto di ebollizione °C 15 - 210

7 Benzene 2 - 50

8 Toluene 2 - 50

9 C₈ + Aromatici 2 - 50

10

11 TAVOLA 2

12 -----

13 Componenti di un Riformato Tipico, wt%

14 -----

15 C₄ Idrocarburi 3.316 C₅ Idrocarburi 7.017 C₆ (Non-benzene) 11.8

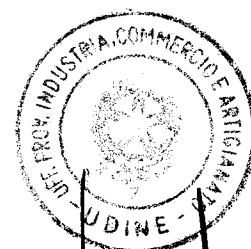
18 Benzene 3.0

19 C₇ (Non toluene) 11.7

20 Toluene 11.7

21 C₈ Aromatici 17.022 C₉ Aromatici 15.423 C₁₀ Aromatici 7.6

12 FEB. 1997



1 TAVOLA 3

2 -----

3 Componenti di un Riformato Leggero Tipico wt%

4 -----

5 C₄ Idrocarburi 6.26 C₅ Idrocarburi 16.47 C₆ (Non benzene) 37.6

8 Benzene 10.3

9 Toluene 6.2

10 TAVOLA 4

11 -----

12 Contenuto di Riformato Leggero Usato per la Prova, wt%

13 -----

14 C₁ - C₃ 0.315 iC₄ 2.416 iC₄ 2.417 nC₄ 5.418 iC₅ 10.919 nC₅ 8.020 iC₆ 22.221 nC₆ 10.1

22 Metilciclopentano 1.2

23 Cicloesano 0.1

24 Benzene 8.3

25 Toluene 1.2

12 FEB. 1997



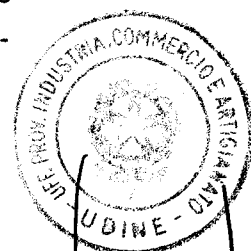
TAVOLA 5

Risultati della Prova di Tre Tipi di Catalizzatori a Funzione Doppia

Temperatura Reagente = 260° C LHSV = 2hr⁻¹

Distribuzione del Prodotto	Tipo di cata- lizzatore 1 Pt/Beta/Al ₂ O ₃	Tipo di cata- lizzatore 2 Pt/Mordenite/Al ₂ O ₃	Tipo di cata- lizzatore 3 Pt/Y/Al ₂ O ₃
C ₁ - C ₃	4.8	1.3	2.3
iC ₄	8.8	3.8	5.1
nC ₄	6.3	5.7	4.4
iC ₅	12.9	12.6	10.7
nC ₅	7.6	8.4	7.2
iC ₆	25.4	27.2	22.6
nC ₆	7.2	9.4	8.8
Metilciclopentano	6.4	6.8	6.1
Cicloesano	2.0	2.2	3.5
Benzene	0	0	0
Toluene	0	0	0

12 FEB. 1997



p. Il richiedente

Il mandatario D'AGOSTINI dr. Giovanni