



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

DOMANDA NUMERO	101999900767945
Data Deposito	18/06/1999
Data Pubblicazione	18/12/2000

Priorità	98/08.048
Nazione Priorità	FR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	G		

Titolo

PROCESSO DI SOLFORAZIONE DI CATALIZZATORI IN MEZZO RIDUCENTE



MI 99 A 00136.4

Inc.Nr. 02-14901

Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:
"Processo di solforazione di catalizzatori in mezzo
riducente"

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: Slavik Kasztelan

Riassunto del trovato

L'invenzione riguarda un processo di solforazione di catalizzatori supportati contenenti almeno un elemento scelto tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB, il detto processo essendo caratterizzato dal fatto che si mette in contatto il detto catalizzatore con almeno un composto dello zolfo elementare in atmosfera di almeno un gas riducente diverso dall'idrogeno.

L'invenzione riguarda anche i composti solfuri ottenuti con il detto processo di solforazione.

L'invenzione riguarda anche l'utilizzazione del catalizzatore in un processo di conversione di cariche idrocarburiche, come l'idrocracking e l'idrotrattamento.

Descrizione del trovato

La presente invenzione riguarda un processo di solforazione

di catalizzatori supportati contenenti almeno un elemento scelto tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB (gruppi 3, 4, 5 secondo la nuova denominazione della tabella periodica degli elementi: Handbook of Chemistry and Physics, 76a edizione, 1995-1996, prima pagina interna della copertina), almeno una matrice porosa generalmente di tipo ossido amorfo o mal cristallizzato ed eventualmente almeno un setaccio molecolare zeolitico o non zeolitico ed eventualmente almeno un elemento scelto nei gruppi VIB e VIII (gruppi 6, 8, 9 e 10 secondo la nuova denominazione della tabella periodica degli elementi) ed eventualmente almeno un elemento scelto nel gruppo: P, B e Si, ed eventualmente almeno una fonte di anioni del gruppo VIIA (gruppo 17). Il processo di preparazione del catalizzatore solforato è caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è solforato con almeno un composto contenente dello zolfo elementare in atmosfera di almeno un gas riducente diverso dall'idrogeno.

La presente invenzione riguarda anche i catalizzatori ottenuti secondo il processo della presente invenzione.

La presente invenzione riguarda anche tutte le reazioni di idroraffinazione e di idroconversione dei catalizzatori a base di solfuri ottenuti come catalizzatori per l'idrogenazione, l'idrodeazotazione, l'idrodeossigenazione,

l'idrodearomatizzazione, l'idrodesolforazione, l'idrodemetallazione e l'idrocracking di cariche idrocarburiche contenenti almeno un composto aromatico e/o olefinico e/o naftenico e/o paraffinico, le dette cariche contenendo eventualmente dei metalli e/o dell'azoto e/o dell'ossigeno e/o dello zolfo.

La sintesi dei solfuri può essere realizzata con numerosi metodi ben noti all'esperto del ramo.

La sintesi dei solfuri dei metalli di transizione o delle terre rare cristallizzati per reazione degli elementi di tipo metalli di transizione o terre rare con lo zolfo elementare ad alta temperatura è un processo ben noto in chimica dei solidi all'esperto del ramo, ma costoso in particolare per un'applicazione industriale.

La sintesi di solfuri massicci o supportati per reazione di un precursore appropriato sotto forma di ossido misto dei metalli di transizione o delle terre rare con un composto di zolfo in fase gassosa come idrogeno solforato o il solfuro di carbonio CS_2 o anche mercaptani, i solfuri, i disolfuri, i polisolfuri idrocarburici, il vapore di zolfo, il COS, il solfuro di carbonio, in un reattore a letto di attraversamento è ben nota all'esperto del ramo.

La sintesi di solfuri per reazione di un precursore appropriato sotto forma di ossido misto dei metalli di transizione o di terre rare impregnato con un composto di

zolfo in fase liquida seguita da un trattamento in idrogeno in un reattore a letto di attraversamento è ben nota all'esperto del ramo.

La sintesi di catalizzatori a base di solfuri massicci o supportati su di una matrice porosa per trattamento di un precursore costituito da un ossido massiccio o supportato su di una matrice porosa in idrogeno con una carica idrocarburica solforata e in particolare i tagli petroliferi solforati come benzina, cherosene, gasolio a cui si aggiunge eventualmente un composto di zolfo, per esempio il dimetildisolfuro, è anch'essa ben nota all'esperto del ramo.

La sintesi di solfuri massicci può essere ugualmente effettuata con la tecnica della coprecipitazione in mezzo basico di complessi solforati in soluzione contenente i due cationi. Questo metodo può essere realizzato a pH controllato e si chiama precipitazione omogenea di solfuro. Esso è stato utilizzato per preparare un solfuro misto di cobalto e di molibdeno (G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon, *Journal of Catalysis*, volume 31, pagg. 264, 1973).

La sintesi di catalizzatori a base di solfuri massicci o supportati su di una matrice porosa per trattamento di un precursore costituito da un ossido massiccio o supportato su di una matrice porosa in una miscela idrogeno/idrogeno solforato o azoto/idrogeno solforato è anch'essa ben nota

all'esperto del ramo.

Il brevetto US 4 491 639 descrive la preparazione di un composto solforato per reazione con lo zolfo elementare di sali di V, Mo, W e in particolare dei solfuri di V, Mo e W contenenti eventualmente almeno uno degli elementi della serie C, Si, B, Ce, Th, Nb, Zr, Ta, U in associazione con Co o Ni.

Sono stati proposti altri metodi per la sintesi di solfuri semplici. Per esempio, la sintesi dei solfuri semplici delle terre rare cristallizzati descritta nel brevetto US 3 748 095 e FR 2 100 551 procede per reazione dell'idrogeno solforato o del solfuro di carbonio con un ossido o un ossicarbonato amorfo di terre rare ad una temperatura superiore a 1000°C.

I brevetti EP 0440516A1 e US 5 279 801 rivendicano da parte loro un processo di sintesi di composti solforati semplici dei metalli di transizione o di terre rare per reazione di un composto dei metalli di transizione o delle terre rare con un composto carbonioso dello zolfo allo stato gassoso in camera chiusa ad una temperatura moderata da 350°C a 600°C.

È ben noto tuttavia che alcuni elementi come quelli del gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, del gruppo IVB, del gruppo VB, sotto forma di ossido massiccio o supportato sono molto difficili da solforare. I metodi di

solforazione ben noti all'esperto del ramo e correntemente utilizzati industrialmente e in laboratorio, come la solforazione in miscela gassosa idrogeno/idrogeno solforato o la solforazione in fase liquida sotto pressione di idrogeno con una miscela di una carica idrocarburica e di un composto solforato come il dimetildisolfuro sono così inefficaci per solforare tali solidi.

Gli importanti lavori di ricerca effettuati dalla richiedente sulla preparazione dei catalizzatori a base di solfuri degli elementi dei gruppi IIIB, IVB, VB e di numerosi altri elementi della tabella periodica degli elementi, da soli o in miscela, associati ad una matrice, l'hanno condotta a scoprire che, sorprendentemente, facendo reagire lo zolfo elementare con una polvere contenente almeno un elemento scelto tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIB ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIII, in camera chiusa o aperta in atmosfera di un gas riducente diverso dall'idrogeno si ottiene un composto solfuro, amorfo o cristallizzato. Senza voler essere legati a una teoria qualsiasi, sembra che la solforazione sia ottenuta mediante una riduzione del composto precursore del catalizzatore contenente l'elemento scelto tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il

gruppo VB ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIB ed eventualmente un elemento del gruppo VIII, con il riducente con simultanea solforazione dell'elemento ridotto con lo zolfo e ciò fino ad esaurimento del precursore del catalizzatore contenente l'elemento scelto tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB, ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIB ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIII.

L'invenzione riguarda la preparazione dei catalizzatori a base di solfuri, caratterizzata dal fatto che si solfura il catalizzatore con almeno un composto contenente dello zolfo elementare in un'atmosfera di almeno un gas riducente diverso dall'idrogeno.

Più precisamente, il processo di ottenimento dei catalizzatori a base di solfuri secondo la presente invenzione consiste nel fatto che:

a) si forma una miscela di reazione che contiene: una polvere o una miscela di polveri contenente almeno un elemento scelto tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB, almeno una matrice porosa generalmente del tipo ossido amorfo o mal cristallizzata, ed eventualmente almeno un setaccio molecolare zeolitico o non zeolitico ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIB ed

eventualmente almeno un elemento del gruppo VIII ed eventualmente almeno una fonte di un elemento scelto nel gruppo: P, B, e Si ed eventualmente almeno una fonte di anioni del gruppo VIIA ed una fonte di zolfo elementare, eventualmente una fonte di carbonio, eventualmente dell'acqua;

b) si mantiene la miscela di reazione ottenuta nello stadio a) ad una temperatura di riscaldamento superiore a 40°C ad una pressione superiore a 0,01 MPa di almeno un gas riducente diverso dall'idrogeno in un reattore.

Il reattore può essere un reattore a camera chiusa. In questo caso il caricamento avviene all'aria libera e dopo chiusura si procede ad uno spurgo con del gas inerte quale argon o elio e si introduce il gas riducente. Dopo reazione, la pressione esercitata sarà la pressione dovuta ai gas prodotti dalle reazioni e al gas riducente residuo.

Il reattore può eventualmente essere un reattore a letto di attraversamento, come un letto fisso, un letto mobile, un letto all'ebollizione, un letto fluidizzato. In questo caso la pressione esercitata è quella del gas riducente.

La solforazione del catalizzatore può anche essere effettuata ex-situ, per esempio all'esterno del luogo di utilizzazione del catalizzatore.

La fonte di zolfo è lo zolfo elementare nelle sue forme diverse, fiori di zolfo, zolfo in sospensione in mezzo

acquoso o zolfo in sospensione in mezzo organico.

La reazione è effettuata in atmosfera di almeno un gas riducente diverso dall'idrogeno. Il gas riducente può essere uno dei gas seguenti: il monossido di carbonio, il biossido di carbonio CO_2 , il monossido di azoto N_2O , NO_2 , il metano, l'etano, il propano, il butano, l'ammoniaca. Questi gas possono essere utilizzati da soli o in miscela. Questi gas possono essere eventualmente diluiti con un gas inerte come azoto, un gas raro come elio, neon, argon, cripton, xeno o radon, l'acqua surriscaldata o anche una combinazione di almeno due di questi composti.

La presente invenzione riguarda anche i catalizzatori ottenuti secondo il processo precedente, contenenti generalmente, in percentuale in peso rispetto alla massa totale del catalizzatore, almeno un metallo scelto nei gruppi seguenti e con i tenori seguenti:

- da 0,01 a 40%, di preferenza da 0,01 a 35% e in modo ancora più preferito da 0,01 a 30% di almeno un metallo scelto tra gli elementi dei gruppi IIIB, IVB, VB;
- da 0,1 a 99%, di preferenza da 1 a 98% di almeno un supporto scelto nel gruppo costituito dalle matrici amorfe e le matrici mal cristallizzate;
- da 0,001% a 30%, di preferenza da 0,01 a 55% di zolfo;
- da 0 a 30%, di preferenza da 0,01 a 25% di almeno un metallo scelto tra i metalli del gruppi VIB e del gruppo

VIII;

ed eventualmente

- da 0 a 90%, di preferenza da 0,1 a 85% e in modo ancora più preferito da 0,1 a 80% di un setaccio molecolare zeolitico o no;

- da 0 a 40%, di preferenza da 0,1 a 30% e in modo ancora più preferito da 0,1 a 20% di almeno un elemento scelto nel gruppo costituito da boro, silicio e fosforo;

- da 0 a 20%, di preferenza da 0,1 a 15% e in modo ancora più preferito da 0,1 a 10% di almeno un elemento scelto nel gruppo VIIA.

Gli elementi del gruppo VB sono scelti tra vanadio, niobio, tallio, gli elementi del gruppo IVB sono scelti tra titanio, zirconio, afnio, di preferenza titanio. Gli elementi del gruppo IIIB sono scelti tra ittrio, lantanio, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, olmio, erbio, tullio, itterbio, lutezio, attinio, torio e uranio. Gli elementi del gruppo VIII sono scelti tra ferro, cobalto, nichel, rutenio, rodio, palladio, osmio, iridio e platino, di preferenza ferro, cobalto, nichel. Gli elementi del gruppo VIB sono scelti tra cromo, molibdeno e tungsteno.

Tra i composti contenenti almeno un elemento il cui numero atomico è compreso nell'insieme costituito dagli elementi del gruppo IIIB, inclusi i lantanidi e gli attinidi, del

gruppo IVB e del gruppo VB, eventualmente i gruppi VIB e VIII, si possono utilizzare gli ossidi, gli idrossidi, gli ossiidrossidi, gli acidi, i polioossometallati, gli alcolati, gli ossalati, i sali d'ammonio, i nitrati, i carbonati, gli idrossicarbonati, i carbossilati, gli alogenuri, gli ossialogenuri, i fosfati, i tiosali in particolare d'ammonio. Si utilizzano di preferenza gli ossidi e i sali dei metalli di transizione, dei lantanidi e degli attinidi.

La fonte di fosforo preferita è l'acido fosforico H_3PO_4 , ma i suoi sali ed esteri come i fosfati alcalini, fosfati d'ammonio, sono ugualmente adatti. Il fosforo può essere per esempio introdotto sotto forma di una miscela di acido fosforico e di un composto organico basico contenente dell'azoto come l'ammoniaca, le amine primarie e secondarie, le amine cicliche, i composti della famiglia della piridina, i composti della famiglia delle chinoline e i composti della famiglia del pirrolo.

Possono essere utilizzate numerose fonti di silicio. Così, si può utilizzare un idrogel, un aerogel o una sospensione colloidale di ossido di silicio, gli ossidi di precipitazione, gli ossidi provenienti dall'idrolisi di esteri quali l'ortosilicato d'etile $Si(OEt)_4$, i silani e polisilani, i silossani e polisilossani, i silicati di alogenuri come il fluosilicato di ammonio $(NH_4)_2SiF_6$ o il

fluosilicato di sodio Na_2SiF_6 . Il silicio può essere aggiunto per esempio per impregnazione di silicato di etile in soluzione in un alcool.

La fonte di boro può essere un borato amorfo, come il diborato o il pentaborato d'ammonio, il borato di alluminio. Il boro può essere introdotto per esempio con una soluzione di acido borico in un alcool.

Le fonti dell'elemento del gruppo VIIA che possono essere utilizzate sono ben note all'esperto del ramo. Per esempio, gli anioni fluoruro possono essere introdotti sotto forma di acido fluoridrico o di suoi sali. Questi sali sono formati con dei metalli alcalini, l'ammonio o un composto organico. In quest'ultimo caso, il sale è vantaggiosamente formato nella miscela di reazione per reazione tra il composto organico e l'acido fluoridrico. È anche possibile utilizzare dei composti idrolizzabili che possono liberare anioni fluoruro in acqua, come il fluosilicato d'ammonio $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, il tetrafluoruro di silicio SiF_4 o di sodio Na_2SiF_6 . Il fluoro può essere introdotto per esempio per impregnazione con una soluzione acquosa di acido fluoridrico o di fluoruro di ammonio.

Gli anioni cloruro possono essere introdotti sotto forma di acido cloridrico o di suoi sali. Questi suoi sali sono formati con dei metalli alcalini, l'ammonio o un composto organico. In quest'ultimo caso, il sale è vantaggiosamente

formato nella miscela di reazione per reazione tra il composto organico e l'acido cloridrico.

La fonte di carbonio può presentarsi sotto tutte le forme note all'esperto del ramo, per esempio la grafite, il coke di petrolio, il coke di carbon fossile, il carbonio amorfo, il nerofumo, i carboni ottenuti per combustione parziale o per decomposizione o anche per deidrogenazione di composti vegetali o di composti animali o anche di idrocarburi, i tagli petroliferi diversi, gli idrocarburi vegetali quali gli oli vegetali, ecc. La fonte di carbonio contiene generalmente idrogeno e una delle sue caratteristiche è il suo rapporto atomico H/C. Si utilizzerà di preferenza una fonte di carbonio avente un rapporto H/C inferiore a 2 e in modo preferito un rapporto H/C inferiore a 1,7 e in modo ancora più preferito un rapporto H/C inferiore a 1,4.

La matrice minerale porosa abitualmente amorfa o mal cristallizzata è abitualmente scelta nel gruppo formato dall'allumina, la silice, la silice-allumina o una miscela di almeno due degli ossidi precedentemente citati. Si preferisce utilizzare delle matrici contenenti dell'allumina, sotto tutte le forme note all'esperto del ramo, per esempio l'allumina gamma.

Il catalizzatore può anche contenere inoltre almeno un composto scelto nel gruppo formato dalla famiglia dei setacci molecolari di tipo alluminosilicato cristallizzato

o zeoliti sintetiche o naturali come la zeolite Y, X, L, la zeolite beta, la mordenite, le zeoliti omega, NU-10, TON, ZSM-22, ZSM-5.

Il primo stadio del processo di solforazione secondo l'invenzione consiste nel preparare la miscela della fonte di zolfo elementare e di una polvere contenente uno o dei composti comprendenti almeno un elemento scelto tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB, la matrice porosa ed eventualmente almeno un metallo del gruppo VIB ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIII, eventualmente del carbonio, eventualmente la fonte dell'elemento scelto tra P, B e Si, eventualmente la fonte di anioni del gruppo VIIA. Questo primo stadio può essere effettuato in più volte.

La matrice può essere preventivamente modellata e calcinata, prima dell'introduzione nella miscela. La messa in forma può essere effettuata per esempio per estrusione, per pastigliatura, col metodo della goccia d'olio (oil-drop), per granulazione su piastra girevole o con qualsiasi altro mezzo ben noto all'esperto del ramo. La matrice preformata è quindi abitualmente calcinata in aria, usualmente ad una temperatura di almeno 100°C, correntemente da circa 200 a 1000°C.

La matrice può essere preventivamente impregnata con il

sale del metallo di transizione o della terra rara, oppure un sale contenente l'elemento scelto tra P, B e Si o l'anione del gruppo VIIA. Per esempio l'impregnazione di molibdeno può essere facilitata aggiungendo acido fosforico nelle soluzioni, ciò che permette di introdurre anche il fosforo in modo da promuovere l'attività catalitica. Altri composti del fosforo possono essere utilizzati come è ben noto all'esperto del ramo.

L'impregnazione della matrice è di preferenza effettuata col metodo d'impregnazione detto "a secco" ben noto all'esperto del ramo.

L'impregnazione può essere effettuata in un solo stadio con una soluzione contenente l'insieme degli elementi costitutivi del catalizzatore finale.

Gli elementi scelti tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB, ed eventualmente il gruppo VIB ed eventualmente il gruppo VIII, come pure l'elemento scelto nel gruppo formato da P, B e Si e l'elemento scelto tra gli anioni del gruppo VIIA, possono essere introdotti in una o più operazioni di scambio ionico sulla matrice scelta, mediante una soluzione contenente almeno un sale precursore del metallo di transizione o della terra rara.

Nel caso in cui i metalli siano introdotti in più impregnazioni dei sali precursori corrispondenti, uno stadio di

essiccamento intermedio del catalizzatore dovrà essere effettuato ad una temperatura compresa tra 60 e 250°C.

La miscela delle polveri contenente tutti o parte degli ingredienti può essere modellata per esempio per estrusione, per pastigliatura, col metodo della goccia d'olio (oil-drop), per granulazione su piastra girevole o con qualsiasi altro metodo ben noto all'esperto del ramo.

Il secondo stadio consiste nella reazione della miscela formata nel primo stadio per ottenere il composto solforato. Un primo metodo per realizzare la reazione consiste nel riscaldare la miscela di polveri ad una temperatura compresa fra 40 e 1000°C, di preferenza tra 60 e 700°C alla pressione del gas riducente. Si utilizza di preferenza un'autoclave in acciaio resistente alla corrosione da parte dei composti dello zolfo. La durata del riscaldamento della miscela di reazione necessario alla solforazione dipende dalla composizione della miscela di reazione e della temperatura di reazione.

I catalizzatori a base di solfuri ottenuti con la presente invenzione sono utilizzati come catalizzatori per l'idrogenazione, l'idrodeazotazione, l'idrodeossigenazione, di cariche idrocarburiche contenenti almeno un composto aromatico e/o olefinico e/o naftenico e/o paraffinico, le dette cariche contenendo eventualmente dei metalli e/o dell'azoto e/o dell'ossigeno e/o dello zolfo. In queste

utilizzazioni, i catalizzatori ottenuti con la presente invenzione presentano un'attività migliorata rispetto alla tecnica precedente.

Le cariche utilizzate sono delle benzine, dei gasoli, dei gasoli sotto vuoto, dei residui deasfaltati o no, degli olio paraffinici, delle cere e paraffine. Esse possono contenere degli eteroatomi come zolfo, ossigeno e azoto e dei metalli. La temperatura di reazione è in generale superiore a 200°C e spesso compresa tra 280°C e 480°C. La pressione è superiore a 0,1 MPa e in generale superiore a 5 MPa. Il tasso di riciclo di idrogeno è come minimo di 80 e spesso compreso tra 200 e 4000 litri d'idrogeno per litro di carica. La velocità oraria in volume è compresa in generale tra 0,1 e 20 h⁻¹.

I risultati che interessano il raffinatore sono l'attività di HDS, in HDN e la conversione. Gli obiettivi fissati debbono essere ottenuti in condizioni compatibili con la realtà economica. Così il raffinatore cerca di diminuire la temperatura, la pressione, il tasso di riciclo dell'idrogeno e massimizzare la velocità oraria in volume. È noto che l'attività può essere aumentata elevando la temperatura, ma ciò spesso è a detrimento della stabilità del catalizzatore. La stabilità o durata di vita migliora aumentando la pressione o il tasso di riciclo dell'idrogeno, ma ciò è a detrimento dell'economicità del

processo.

Gli esempi seguenti illustrano la presente invenzione senza tuttavia limitarne la portata.

Esempio 1

Preparazione del supporto di allumina che entra nella composizione dei catalizzatori

È stato fabbricato un supporto a base di allumina in modo da poter preparare i catalizzatori descritti appresso a partire dal supporto modellato. Per far ciò, abbiamo utilizzato una matrice composta da boehmite in tavolette ultrafine o gel di allumina commercializzato sotto il nome SB3 dalla società Condéa Chemie GmbH. Questo gel è stato miscelato ad una soluzione acquosa contenente acido nitrico al 66% (7% in peso di acido per grammo di gel secco) poi impastato per 15 minuti. Dopo questo impasto, la pasta ottenuta è fatta passare attraverso una filiera avente degli orifizi cilindrici di diametro uguale a 1,3 mm. I prodotti estrusi sono successivamente essiccati per una notte a 120°C, poi calcinati a 550°C per 2 ore in aria umida contenente 7,5% in volume di acqua. Si ottengono così dei cilindri estrusi aventi un diametro di 1,2 mm, una superficie specifica di 243 m²/g, un volume dei pori di 0,61 cm³/g e una distribuzione di dimensioni dei pori monomodale centrata su 10 nm. L'analisi della matrice per diffrazione dei raggi X rivela che questa è composta

unicamente da allumina gamma cubica a bassa cristallinità.

Esempio 2

Preparazione di un catalizzatore di idrotrattamento Nb/allumina

Al supporto di allumina estrusa dell'esempio 1 è stato aggiunto del niobio per impregnazione a secco con una soluzione di pentaossido di niobio $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ in etanolo. Dopo impregnazione a secco, i prodotti estrusi sono essiccati per una notte a 80°C . Il catalizzatore NB/allumina ottenuto è preparato con un tenore finale in pentaossido di diniobio di 13,1% in peso.

Esempio 3

Preparazione di un catalizzatore di idrotrattamento CoNb/allumina

È stato aggiunto del cobalto al catalizzatore Nb/allumina dell'esempio 2 per impregnazione a secco con una soluzione di nitrato di cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in modo da ottenere un tenore finale in ossido di cobalto CoO di 2,9% in peso. Dopo impregnazione a secco, i prodotti estrusi sono essiccati una notte a 80°C . Il catalizzatore CoNb/allumina ottenuto contiene il 12,7% in peso di Nb_2O_5 e 2,8% in peso di CoO .

Esempio 4

Preparazione di un catalizzatore di idrotrattamento Ce/allumina

È stato aggiunto del cerio al supporto di allumina estrusa dell'esempio 1 per impregnazione a secco con una soluzione di nitrato di cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Dopo impregnazione a secco, i prodotti estrusi sono essiccati una notte a 80°C , poi calcinati a 350°C per 2 ore in aria secca. Il catalizzatore Ce/allumina ottenuto è preparato con un tenore finale in CeO_2 di 5,1% in peso.

Esempio 5

Preparazione di un catalizzatore di idrotrattamento CoCe/allumina

Il catalizzatore dell'esempio 4 è stato impregnato a secco con una soluzione acquosa di nitrato di cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dopo maturazione a temperatura ambiente in atmosfera satura di acqua, i prodotti estrusi impregnati sono essiccati per una notte a 80°C , poi calcinati a 350°C per 2 ore in aria secca. Il tenore finale in ossido di cerio è di 14,5% in peso. Il tenore finale in ossido di cobalto CoO è di 2,0% in peso.

Esempio 6

Solforazione T1 dei catalizzatori (conforme all'invenzione)

50 g di catalizzatore calcinato di fresco sono introdotti in un'autoclave e si aggiunge la quantità di polvere di zolfo elementare (zolfo sublimato di AUROS, rif. 2012546), corrispondente al 120% della quantità stechiometrica teorica della reazione basata sulla formazione di CoS ,

NbS_2 , Ce_2S_4 a partire da CoO , Nb_2O_5 e CeO_2 , rispettivamente a seconda del tipo di catalizzatore degli esempi da 2 a 5. Si spurga successivamente l'autoclave con una corrente di argon e si sostituisce successivamente la corrente di argon con una corrente di ossido di azoto, NO , ad una pressione di 1 atmosfera. Successivamente si chiude l'autoclave e la si riscalda a $400^\circ C$ per 10 ore. Dopo raffreddamento, si depressurizza l'autoclave estraendo con una pompa i gas che contiene, si richiude l'autoclave e la si trasferisce in una scatola a guanti in atmosfera inerte per proteggere il prodotto dalla reazione dall'ossidazione da parte dell'ossigeno nell'aria. Dopo apertura si recuperano i prodotti estrusi di colore nero che si conservano in gas inerte in fiala sigillata.

Le quantità di zolfo elementare utilizzate per la solforazione T1 di 50 g di ciascun catalizzatore degli esempi da 2 a 5 sono indicate in Tabella 1. Le quantità di zolfo fissate e le quantità di carbonio residue sui catalizzatori solforati sono anch'esse riportate in Tabella 1. Si constata in questa tabella che il metodo di solforazione S1 permette di ottenere un tasso di solforazione molto soddisfacente del metallo del gruppo VB, il niobio, e del metallo del gruppo dei lantanidi, il cerio, quando questi sono supportati su allumina.

Tabella 1

Catalizzatore	Quantità di zolfo (g/50g cata.)	Tenore in S dopo solforazione (% in peso)	Tenore in C dopo solforazione (% in peso)	Tasso di solforazione (%)
Nb	3,78	4,90	<0,05	83
CoNb	4,39	6,2	<0,05	92
Ce	1,14	1,50	<0,05	81
CoCe	1,63	2,19	<0,05	86

Esempio 7Solforazione T2 dei catalizzatori (non conforme all'invenzione)

Si introducono 50 g di catalizzatore calcinato di fresco in un reattore a letto fisso di catalizzatore in corrente di gas contenente il 15% in volume di H₂S in idrogeno a pressione atmosferica. Per 50 g di solido si fanno passare 2 litri per ora della miscela gassosa e si riscalda il catalizzatore ad una temperatura di 400°C per 10 ore. Questa solforazione, denominata T2, è correntemente utilizzata in laboratorio e ancora talvolta ai nostri giorni in ambiente industriale.

Le quantità di zolfo fissate e le quantità di carbonio residue sui catalizzatori degli esempi da 2 a 5 solforati

secondo questo metodo T2 sono riportate in tabella 2. Si constata in questa tabella che il metodo di solforazione T2 permette di ottenere dei tassi di solforazione dei catalizzatori contenenti il metallo del gruppo VB, il niobio, o il metallo del gruppo dei lantanidi, il cerio, che sono molto bassi quando questi sono supportati su allumina.

Tabella 2

Catalizzatore	Tenore in S dopo solforazione (% in peso)	Tenore in C dopo solforazione (% in peso)	Tasso di solforazione (%)
Nb	0,85	<0,05	14
CoNb	1,06	<0,05	16
Ce	0,2	<0,05	10
CoCe	0,70	<0,05	26

Esempio 8

Solforazione T3 dei catalizzatori (conforme all'invenzione)

50 g di catalizzatore calcinato di fresco sono stati impregnati con 23 ml in una sospensione di zolfo elementare in toluene, la detta soluzione contenendo la quantità di polvere di zolfo elementare (zolfo sublimato di AUROS, rif.

2012546) corrispondente al 120% della quantità stechiometrica teorica della reazione basata sulla formazione di CoS , NbS_2 , Ce_2S_4 a partire da CoO , Nb_2O_5 e CeO_2 , rispettivamente a seconda del tipo di catalizzatore degli esempi da 2 a 5. Si versa il catalizzatore impregnato nell'autoclave e si spurga sotto vuoto primario. Si inietta successivamente del monossido di carbonio ad una pressione di 1 atmosfera con le precauzioni di sicurezza necessarie. Si chiude successivamente l'autoclave e la si riscalda a 400°C per 10 ore. Dopo raffreddamento, si depressurizza l'autoclave facendo uscire con una pompa i gas che contiene, si richiude l'autoclave e la si trasferisce in una scatola a guanti sotto atmosfera inerte per proteggere il prodotto della reazione dall'ossidazione con l'ossigeno dell'aria. Dopo apertura si recuperano gli estrusi di colore nero, che si conservano sotto gas inerte in fiala sigillata. Questa solforazione è denominata T3.

Le quantità di zolfo elementari per la solforazione T3 di 50 g di ciascun catalizzatore degli esempi da 2 a 5 sono indicate in tabella 3. Le quantità di zolfo fissate e le quantità di carbonio residue sui catalizzatori solforati sono anch'esse riportate in tabella 3. Si constata in questa tabella che il metodo di solforazione T3 permette di ottenere un tasso di solforazione molto soddisfacente del metallo del gruppo VB, il niobio, e un tasso di

solforazione medio per il catalizzatore dell'esempio 5 contenente un metallo del gruppo dei lantanidi, il cerio. Si osserverà anche che l'utilizzazione del CO, il toluene, porta ad una maggiore quantità di carbonio sui catalizzatori solforati.

Tabella 3

Catalizzatore	Quantità di zolfo (g/50g cata.)	Tenore in S dopo solforazione (% in peso)	Tenore in C dopo solforazione (% in peso)	Tasso di solforazione (%)
Nb	3,78	5,5	2,7	93
CoNb	4,39	6,03	1,5	88
Ce	1,14	1,05	3,2	56
CoCe	1,63	1,63	3,7	62

Esempio 9

Prova in HDS di gasolio dei catalizzatori

I catalizzatori degli esempi da 2 a 5 sono stati solforati secondo i tre metodi T1, T2 e T3 degli esempi 6, 7 e 8 e sono stati confrontati in una prova di idrodesolforazione di gasolio.

Le principali caratteristiche della carica del gasolio sono date nella tabella seguente:

Densità a 15°C	:	0,856
Indice di rifrazione a 20°C	:	1,4564
Viscosità a 50°C	:	3,72 cSt
Zolfo	:	1,57%poids
Distillazione simulata		
PI	:	153°C
5%	:	222°C
50%	:	315°C
95%	:	415°C
PF	:	448°C

La prova di HDS di gasolio è condotta alle condizioni operative seguenti:

Pressione totale	:	3 MPa
Volume del catalizzatore	:	40 cm ³
Temperatura	:	340°C
Portata d'idrogeno	:	20 l/h
Portata di carica	:	80 cm ³ /h

Per queste prove, i catalizzatori già solforati secondo i metodi T1, T2 e T3 sono stati caricati nel reattore

catalitico, poi successivamente bagnati con la carica ad una temperatura di 150°C. Si innalza successivamente la temperatura dell'unità fino a 340°C.

Una prova di riferimento è effettuata per ciascun catalizzatore caricando nell'unità di prova catalitica il catalizzatore e procedendo ad uno stadio di solforazione facendo passare la carica di prova precedentemente definita a cui si aggiunge il 2% in peso di dimetildisolfuro (DMDS) nelle condizioni di prova della tabella di cui sopra salvo per quanto riguarda la temperatura che è di 350°C, la detta temperatura essendo mantenuta per 10 ore. Dopo questo stadio, la temperatura è abbassata a quella della prova, 340°C, e la carica pura è iniettata. Questo metodo di solforazione è denominato T0.

Le prestazioni catalitiche dei catalizzatori esaminati sono date nelle tabella 4 che segue. Esse sono espresse in attività di ordine 1,5. La relazione che lega l'attività alla conversione (% HDS) è in questo caso la seguente:

$$\text{Attività} = [100/(100-\%HDS)]^{0,5} - 1$$

Per confrontare le attività dei catalizzatori Nb, in tabella 4 si pone l'attività del catalizzatore monometallico Nb/allumina solforato con il metodo T0 uguale a 1.

Tabella 4

Attività dei catalizzatori Nb/allumina in
idrosolforazione di gasolio

Solforazione	Attività relativa del catalizzatore	
	Nb	CoNb
T0	1	1,7
T1	2,15	6,5
T2	0,87	1,6
T3	1,87	7,3

Per confrontare le attività dei catalizzatori Ce, in
tabella 5 si pone l'attività del catalizzatore
monometallico Ce/allumina solforato col metodo T0 uguale a
1.

Tabella 5

Attività dei catalizzatori Ce/allumina
in idrosolforazione di gasolio

Solforazione	Attività relativa del catalizzatore	
	Ce	CoCe
T0	1	1,46
T1	1,35	3,21
T2	1,09	1,13
T3	2,17	3,39

Nelle tabelle 4 e 5 si constata che la solforazione con zolfo elementare in atmosfera di ossido di azoto o in atmosfera di CO dà un risultato di attività migliore della solforazione con la miscela di gasolio e DMDS (T0) o con H_2S in fase gassosa T2. Questo effetto potrebbe essere dovuto ad una migliore dispersione della fase di solfuro formata grazie alla presenza dall'inizio della solforazione del gas riducente che svolge un ruolo di riducente confrontabilmente blando rispetto all'idrogeno abitualmente utilizzato come nel metodo di solforazione T0 e T2. Il processo di solforazione della presente invenzione permette quindi di ottenere dei catalizzatori solforati aventi proprietà catalitiche migliorate. Si osserverà anche che i catalizzatori metallici vedono la loro attività migliorata dalla presenza dell'elemento del gruppo VIII. Il metodo di solforazione dell'invenzione permette quindi di ottenere anche delle fasi di solfuro multi-metallico supportate su allumina di proprietà catalitiche migliorate.

Rivendicazioni

1. Processo di solforazione di catalizzatori supportati contenenti almeno un elemento scelto tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB, detto processo essendo caratterizzato dal fatto che si mette in contatto il detto catalizzatore con almeno un composto di zolfo elementare in atmosfera di almeno un

Nelle tabelle 4 e 5 si constata che la solforazione con zolfo elementare in atmosfera di ossido di azoto o in atmosfera di CO dà un risultato di attività migliore della solforazione con la miscela di gasolio e DMDS (T0) o con H_2S in fase gassosa T2. Questo effetto potrebbe essere dovuto ad una migliore dispersione della fase di solfuro formata grazie alla presenza dall'inizio della solforazione del gas riducente che svolge un ruolo di riducente confrontabilmente blando rispetto all'idrogeno abitualmente utilizzato come nel metodo di solforazione T0 e T2. Il processo di solforazione della presente invenzione permette quindi di ottenere dei catalizzatori solforati aventi proprietà catalitiche migliorate. Si osserverà anche che i catalizzatori metallici vedono la loro attività migliorata dalla presenza dell'elemento del gruppo VIII. Il metodo di solforazione dell'invenzione permette quindi di ottenere anche delle fasi di solfuro multi-metallico supportate su allumina di proprietà catalitiche migliorate.

Rivendicazioni

1. Processo di solforazione di catalizzatori supportati contenenti almeno un elemento scelto tra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB, detto processo essendo caratterizzato dal fatto che si mette in contatto il detto catalizzatore con almeno un composto di zolfo elementare in atmosfera di almeno un

- gas riducente diverso dall'idrogeno.
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui la fonte di zolfo è lo zolfo elementare sotto forma di fiori di zolfo, zolfo in sospensione in mezzo acquoso, zolfo in sospensione in mezzo organico e in cui il gas riducente è almeno il monossido di carbonio, il monossido di azoto, l' N_2O , il metano, l'etano, il propano, il butano, l'ammoniaca, da soli o in miscela, diluiti o no con un gas inerte, un gas raro, l'acqua surriscaldata.
 3. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 2, in cui si solfura in presenza di carbonio.
 4. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui il catalizzatore contiene inoltre almeno un metallo scelto nei gruppi VIB e VIII.
 5. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui il catalizzatore contiene una matrice porosa generalmente di tipo ossido amorfo o mal cristallizzata.
 6. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 5, in cui il catalizzatore contiene inoltre almeno un setaccio molecolare zeolitico o non zeolitico.
 7. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui il catalizzatore contiene inoltre almeno un elemento scelto nel gruppo P, B, Si.
 8. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 7, in cui il catalizzatore contiene inoltre almeno una fonte di

anioni del gruppo VIIA.

9. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 8,

caratterizzato dal fatto che:

a) si forma una miscela di reazione in una o più volte che contiene una polvere o una miscela di polveri contenente almeno un elemento scelto tra il gruppo IIIB, il gruppo IVB, il gruppo VB ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIII ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIB e contenente almeno una matrice porosa, eventualmente almeno un setaccio molecolare zeolitico o non zeolitico, eventualmente almeno una fonte di un elemento scelto nel gruppo: P, B e Si, eventualmente almeno una fonte di anioni del gruppo VIIA ed almeno una fonte di zolfo elementare, eventualmente una fonte di carbonio ed eventualmente dell'acqua;

b) si mantiene la miscela di reazione ottenuta nello stadio

a) ad una temperatura di riscaldamento superiore a 40°C ad una pressione superiore a 0,01 MPa di almeno un gas riducente diverso dall'idrogeno in un reattore.

10. Processo secondo una delle rivendicazioni ad 1 a 9, in cui si procede alla solforazione della miscela di reazione ad una temperatura compresa tra 40 e 1000°C, di preferenza tra 60 e 700°C sotto pressione del gas riducente.

11. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 10, in cui la zona di reazione è a camera chiusa, con una

pressione esercitata dal gas riducente e i gas prodotti dalle reazioni di riduzione e di solforazione.

12. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 11, in cui la zona di reazione è a camera aperta.

13. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 12, in cui la preparazione del catalizzatore è effettuata ex-situ rispetto all'utilizzazione del detto catalizzatore.

14. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 13, in cui si impregna preventivamente la matrice, in uno o più stadi, con il sale del metallo di transizione o della terra rare ed eventualmente un sale contenente l'elemento scelto tra P, B e Si ed eventualmente l'anione del gruppo VIIA ed in cui si effettua uno stadio di essiccamento intermedio del catalizzatore ad una temperatura compresa tra 60°C e 250°C tra ciascuna impregnazione.

15. Catalizzatori ottenuti secondo il processo di una delle rivendicazioni da 1 a 14.

16. Catalizzatore secondo la rivendicazione 15 comprendente in peso rispetto alla massa totale del catalizzatore:

- da 0,1 a 40% di almeno un metallo scelto tra gli elementi dei gruppi IIIB, IVB, VB,

- da 0,1 a 99% di almeno un supporto scelto nel gruppo costituito dalla matrici amorfe e le matrici mal cristallizzate;

- da 0,001 a 30% di zolfo;

- da 0 a 30% di almeno un metallo scelto tra i metalli del gruppo VIB e del gruppo VIII;

ed eventualmente

- da 0 a 90% di un setaccio molecolare zeolitico o no;

- da 0 a 40% di almeno un elemento scelto nel gruppo costituito da boro, silicio e fosforo;

- da 0 a 20% di almeno un elemento scelto del gruppo VIIA.

17. Utilizzazione dei composti solfuri secondo una delle rivendicazioni 15 o 16 o ottenuti secondo il processo delle rivendicazioni da 1 a 14 come catalizzatori in un reattore di raffinazione o di idroconversione di cariche idrocarburiche.

p. la ditta Institut Français du Pétrole
de Dominicis & Mayer S.r.l.

Un mandatario

ML/gp

