



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

DOMANDA NUMERO	102008901602732
Data Deposito	26/02/2008
Data Pubblicazione	26/08/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	G		

Titolo

PROCESSO PER MIGLIORARE LE QUALITA' COME CARBURANTE DI MISCELE
IDROCARBURICHE IDROTRATTATE.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: ENI S.p.A.

con sede in: Roma

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un processo per migliorare la qualità come carburante di miscele idrocarburiche idrotrattate, ed eventualmente dearomatizzate, particolarmente gasolio da hydrocracking e LCO. Il processo permette di ottenere carburanti diesel di elevata qualità mediante rimozione praticamente completa dei composti aromatici totali, diminuzione della densità e della T_{95} ed aumento del numero di cetano.

La produzione di carburanti per un utilizzo in motori di nuova generazione che riducano le emissioni è una delle maggiori preoccupazioni dell'industria di raffinazione. La definizione delle specifiche future dei carburanti è ancora fonte di discussione, ma è indubbia l'evoluzione verso norme sempre più restrittive in materia di emissione che richiederanno prodotti con caratteristiche significativamente diverse

da quelle attuali anche da un punto di vista composizionale.

Per quanto riguarda, in particolare, il gasolio per autotrazione, oltre alla riduzione del contenuto di zolfo, altri aspetti importanti legati alla qualità, che probabilmente in un futuro prossimo saranno oggetto di normative più restrittive, sono: il contenuto di composti poliaromatici condensati, la densità, la T95 (temperatura alla quale distilla il 95% del prodotto) e il numero o indice di cetano. Da questo punto di vista, le paraffine sono considerate i componenti più desiderabili, mentre i composti aromatici policondensati sono i meno desiderabili, perché presentano numero di cetano molto più basso e densità molto maggiore delle paraffine (specie se lineari) con lo stesso numero di atomi di carbonio. Molto probabilmente, non tutte le caratteristiche sopra menzionate saranno oggetto delle future normative, ad ogni modo la riduzione degli aromatici, e più in particolare dei poliaromatici, è un risultato altamente desiderabile dato l'impatto diretto che essi hanno sulle emissioni (Fuel, Volume 82, Issue 4, Marzo 2003, Pag. 385-393, 'The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions'). Da un punto di vista generale risulterebbe desiderabile

la riduzione del contenuto di strutture aromatiche attraverso la loro idrogenazione e successiva idrodecicclizzazione fino ad ottenere iso-paraffine e, soprattutto, n-paraffine, compatibilmente con le proprietà a freddo: i componenti più desiderabili sono quindi le iso-paraffine a basso grado di ramificazione. Ciò comporterebbe un netto cambiamento delle proprietà dei carburanti diesel quali:

- diminuzione di densità;
- aumento del numero di cetano;
- riduzione delle emissioni;
- riduzione della temperatura di ebollizione a parità di numero di atomi di carbonio presenti nella molecola

Attualmente, i processi disponibili commercialmente per ottenere distillati medi a ridotto contenuto di aromatici sono: dearomatizzazione e hydrocracking. Nel primo caso, la dearomatizzazione della carica avviene essenzialmente tramite l'idrogenazione delle strutture aromatiche con la formazione delle corrispondenti strutture nafteniche. In questo caso si ha:

- una riduzione della densità;
- una riduzione della temperatura di ebollizione;
- un modesto incremento del numero di cetano;
- una limitata formazione di prodotti a peso

molecolare inferiore rispetto alla carica.

La semplice riduzione degli aromatici a strutture cicloalcaniche preserva la resa in diesel, ma comporta il permanere di indesiderate strutture cicliche , e non fa aumentare significativamente il numero di cetano (Fuel, Volume 85, Issue 5-6 , Marzo-Aprile 2006, Pagg. 643-656, "Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels").

Nel secondo caso, l'hydrocracking, si ottiene l'apertura delle strutture cicloalcaniche a paraffine con aumenti significativi del numero di cetano, ma con una produzione di frazioni leggere e conseguente perdita in distillato medio.

E' quindi sentita la necessità di un processo alternativo che, oltre a saturare gli anelli aromatici, provochi l'apertura selettiva degli anelli naftenici (Selective Ring Opening, SRO); questo processo globale convertirebbe, quindi, i sistemi aromatici, sia ad uno che a più anelli condensati, in paraffine che bollono nell'intervallo di distillazione del gasolio. A tale scopo, è necessario che l'apertura dell'anello naftenico avvenga mediante rottura di un legame C-C endociclico, in modo che il prodotto finale paraffinico abbia lo stesso numero di atomi di carbonio

del naftene di partenza. Inoltre, è auspicabile che i legami C-C endociclici che vengono rotti comprendano anche quelli adiacenti al(ai) carbocatione(i) terziario(i), in modo da formare soprattutto paraffine lineari e iso-paraffine a debole grado di ramificazione.

A tale proposito, US 5,763,731 propone l'utilizzo di Ir insieme ad un co-catalizzatore acido di tipo zeolitico allo scopo di favorire la contrazione degli anelli da 6 a 5 atomi di carbonio, in quanto questi ultimi si sottopongono più facilmente a idrogenolisi. Questa acidità provoca l'eccessiva formazione di prodotti leggeri da cracking e di paraffine altamente ramificate, conseguenza della reazione di isomerizzazione di scheletro delle paraffine inizialmente presenti e di quelle formatesi a seguito del processo di apertura di anello.

US 2002/0050466, per superare questo problema, descrive l'utilizzo di un catalizzatore bimetallico Ir-Pt supportato su Al_2O_3 , il cui tenore di ciascun metallo è inferiore al 2,0%, e preferibilmente < 1,0%, indipendentemente dal rapporto Ir/Pt. Anche in questo caso, l'acidità non risulta opportunamente modulata in modo da ottenere una miscela di prodotti ad elevato numero di cetano; tanto è vero che risulta ne-

cessario miscelare i prodotti ottenuti con un gasolio avente numero di cetano di almeno 40.

In WO2005/103207 viene descritto l'upgrading di distillati contenenti composti naftenici, mediante la trasformazione di detti composti nei corrispondenti derivati paraffinici, prevalentemente ramificati, che utilizza catalizzatori contenenti Pt, Pd, Ir, Rh, Ru e Re e un silico alluminato acido scelto tra una opportuna silico-allumina micro-mesoporosa e una zeolite MTW.

In WO2007/006473 viene descritto un processo per migliorare la qualità come carburante di miscele idrocarburiche idrotrattate mediante arricchimento in composti alchilbenzenici, originati almeno in parte dalla conversione delle strutture nafto-aromatiche contenute in dette miscele idrotrattate.

E' stato ora trovato dalla Richiedente che è possibile migliorare le proprietà come carburanti di opportune miscele idrocarburiche, in termini di diminuzione della densità, aumento del numero di cetano, riduzione delle emissioni e riduzione della temperatura di ebollizione a parità di numero di atomi di carbonio presenti nella molecola, mediante eliminazione del loro contenuto di strutture aromatiche attraverso la loro contemporanea idrogenazione e idro-

decicclizzazione, fino ad ottenere un prodotto contenente prevalentemente n-paraffine, isoparaffine e alchil-nafteni mono-ciclici. La conversione dei nafteni policiclici è maggiore del 50 %.

Il nuovo processo che permette di ottenere questi risultati utilizza un particolare catalizzatore e opportune condizioni di reazione.

In particolare, per il processo della presente invenzione è stato individuato un sistema catalitico in grado di migliorare le proprietà come carburanti di opportune miscele idrocarburiche, in adatte condizioni di reazione, con elevata selettività a prodotti di apertura di anello, ossia nafteni contenenti un solo anello, n-paraffine e iso-paraffine, limitando i processi di cracking

- delle catene alchiliche legate agli anelli naftenici
- delle paraffine presenti nella carica
- delle paraffine formatesi inizialmente dal processo di idrogenolisi.

Il vantaggio globale è l'ottenimento di un prodotto che bolle nel range di un taglio gasolio, ma che presenta ridotta densità ed incrementato numero di cetano.

E' quindi un primo oggetto della presente invenzione

un processo per migliorare le proprietà come carburante di miscele idrocarburiche idrotrattate, ed eventualmente dearomatizzate, tramite reazione con idrogeno, ad una temperatura compresa tra 250 e 350 °C, ad una pressione maggiore di 50, in presenza di una composizione catalitica comprendente:

a) una componente metallica scelta tra :

- iridio, in quantità maggiore o uguale al 2 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica,
- una miscela di iridio e uno o più metalli Me scelti tra Pt, Pd, Ru, Rh e Re, dove detta miscela è in quantità maggiore o uguale al 2 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica ed è caratterizzata da un rapporto in peso Ir/Me che varia tra 2 e 10 ;

b) una componente acida contenente una silico-allumina micro-mesoporosa completamente amorfa avente un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 50 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.

Il processo della presente invenzione permette di ottenere un sostanziale aumento dell'indice (numero) di cetano, una diminuzione della densità e della T_{95}

delle miscele così trattate. Il prodotto ottenuto risulta fortemente arricchito in composti n-paraffinici, iso-paraffinici e composti alchil-naftenici ad un solo anello.

Secondo un aspetto particolarmente preferito le miscele idrocarburiche idrotrattate vengono sottoposte a dearomatizzazione, prima di essere trattate secondo il processo della presente invenzione. Questo trattamento può risultare particolarmente utile per miscele che altrimenti presenterebbero la necessità di operare in condizioni di processo troppo severe per ridurre il contenuto di aromatici.

La particolare composizione catalitica selezionata e le particolari condizioni di reazione permettono di migliorare notevolmente le caratteristiche dei tagli idrocarburici idrotrattati mediante la saturazione degli anelli aromatici immediatamente seguita dalla apertura selettiva dell'anello naftenico nelle corrispondenti catene alifatiche con la minor formazione possibili di prodotti a basso peso molecolare; in tal modo si ottiene il massimo guadagno in termini di densità, temperatura di ebollizione e numero di cetano.

La componente (b) preferibilmente contiene una silico-allumina con un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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)-alcosido 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 a pressione atmosferica di qualsiasi alcool che si possa sviluppare come sottoprodotto di

detta reazione di idrolisi, 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 tetraalchilammonio idrossido e alluminio trialcossido; a detta soluzione acquosa viene aggiunto il tetraalchil-ortosilicato, operando ad una temperatura inferiore a quella di idrolisi, con quantità dei reagenti tale da rispettare i rapporti molari $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 30/1 a 500/1, tetralachilammonio idrossido/ SiO_2 da 0.05/1 a 0.2/1 e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ da 5/1 a 40/1, e si provoca l'idrolisi e gelificazione riscaldando ad una temperatura compresa tra circa 65 °C e circa 110°C, operando in autoclave alla pressione autogena del sistema, oppure alla pressione atmosferica in un reattore munito di condensatore.

La componente (b) del catalizzatore che viene utilizzato nel processo della presente invenzione è preferibilmente un estruso, con leganti tradizionali, quali ad esempio ossido di alluminio, bohemite o pseudobohemite. L'estruso può essere preparato secondo le tecniche ben note all'esperto del

ramo. La silico-allumina micro-mesoporosa e il legante possono essere pre-miscelati 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.

Secondo la forma maggiormente preferita di realizzazione possono essere utilizzati i metodi e i leganti descritti in EP 550922 e EP 665055, questo ultimo essendo particolarmente preferito, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento.

In accordo con ciò è quindi un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione utilizzare una composizione catalitica in cui la componente (b) contiene la silico-allumina micro-mesoporosa in forma di estruso con allumina, ed è preparata, in accordo con EP 665055, mediante un processo comprende i seguenti stadi:

(A) preparare una soluzione acquosa di un tetraalchilammonio idrossido (TAA-OH), un composto solubile di alluminio capace di idrolizzare in Al_2O_3 e un composto di silicio capace di idrolizzare in SiO_2 , nei seguenti rapporti molari tra loro:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da 30/1 a 500/1

TAA-OH/SiO₂ da 0.05/1 a 0.2/1

H₂O/SiO₂ da 5/1 a 40/1

(B) riscaldare la soluzione così ottenuta per provocarne l'idrolisi e la gelificazione ed ottenere una miscela con viscosità compresa tra 0.01 e 100 Pa sec;

(C) aggiungere a detta miscela prima un legante appartenente alla classe delle bohemiti o delle pseudobohemiti, in rapporto ponderale con la miscela A compreso tra 0.05 e 0.5, e quindi un acido minerale od organico in quantità compresa tra 0.5 e 8.0 g per 100 g di legante;

(D) riscaldare sotto mescolamento ad una temperatura compresa tra 40 e 90°C la miscela ottenuta al punto (C), fino all'ottenimento di una pasta omogenea che viene sottoposta ad estrusione e granulazione;

(E) essiccare l'estruso e calcinare in atmosfera ossidante.

Preferibilmente nello stadio (C) vengono anche aggiunti agenti plastificanti, quale la metilcellulosa, per favorire la formazione di un impasto omogeneo e facilmente lavorabile.

Si ottiene in tal modo una componente acida (b) granulare contenente preferibilmente una quantità

da 30 a 70 % in peso di legante inorganico inerte, e il rimanente costituito da silico-allumina amorfa avente essenzialmente le stesse caratteristiche di porosità, estensione superficiale e struttura descritte per la stessa silico-allumina senza legante.

Per quanto riguarda la componente metallica delle composizioni catalitiche utilizzate nel processo della presente invenzione, essa viene scelta tra:

- iridio, in quantità maggiore o uguale al 2 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica,
- una miscela di iridio e uno o più metalli Me scelti tra Pt, Pd, Ru, Rh e Re, dove detta miscela è in quantità maggiore o uguale al 2 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica ed è caratterizzata da un rapporto in peso Ir/Me che varia tra 2 e 10.

E' un aspetto preferito della presente invenzione utilizzare come componente metallica Ir o miscele di iridio e platino.

L'iridio, quando presente da solo nella composizione catalitica, è preferibilmente in quantità compresa tra 2 e 10 % in peso, ancor più preferibilmente maggiore o uguale a 2 % e minore di 5 % in peso.

Ottimi risultati vengono ottenuti operando con Ir in quantità che varia tra 3 e 4 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica stessa. Quando la componente metallica è formata da Iridio e uno o più metalli Me detta miscela è preferibilmente in quantità compresa tra 2 e 10 % in peso, ancor più preferibilmente maggiore o uguale a 2 % e minore di 5 % in peso. Ottimi risultati vengono ottenuti operando con una miscela di Ir e metallo Me in quantità che varia tra 3 e 4 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica stessa.

La percentuale in peso dell'iridio e dei metalli Me si riferisce al contenuto di elemento espresso come elemento metallico; nel catalizzatore finale, dopo calcinazione, detti elementi sono 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.

Per quanto riguarda la componente metallica (a) del catalizzatore, formata da iridio o da una miscela di iridio e di uno o più metalli Me scelti tra Pt, Pd, Ru, Rh e Re, essa può essere introdotta mediante impregnazione o scambio ionico. Secondo la prima tecnica, nel caso in cui la composizione contenga il solo iridio, il componente di natura acida (b), anche in forma estrusa, viene bagnato con una soluzione acquosa di un composto di iridio, 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 (b) viene sospeso in una soluzione alcolica contenente l'iridio. Dopo impregnazione il solido viene essiccato e calcinato.

Secondo la tecnica dello scambio ionico il componente (b) viene sospeso in una soluzione acquosa di un complesso o sale di Iridio, operando a temperatura ambiente ed ad 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 ben utilizzabili di iridio sono H_2IrCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_3\text{Ir}$.

Quando la composizione catalitica comprende oltre all'Iridio uno o più metalli Me, l'impregnazione viene condotta nel modo seguente: il componente (b), anche in forma estrusa, viene bagnato con una soluzione di un composto di iridio, si essicca il prodotto risultante, eventualmente lo si calcina, e lo si impregna con una soluzione di un composto di un secondo Me. Si essicca e si procede quindi ad una calcinazione in atmosfera ossidante ad una temperatura compresa tra 200 e 600°C. La sequenza può essere invertita e il metallo Me essere introdotto prima dell'Iridio. In alternativa un'unica soluzione acquosa contenente due o più composti di Iridio e di metalli Me può essere utilizzata per introdurre contemporaneamente detti metalli.

Composti di metalli Me ben utilizzabili nelle preparazioni sopra descritte sono: H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, PdCl_2 , RuCl_3 , RhCl_3 , NH_4ReO_4 .

Le composizioni catalitiche utilizzate nella presente invenzione sono nuove e sono un ulteriore oggetto della presente invenzione.

Le miscele idrocarburiche idrotrattate che possono

essere sottoposte al processo della presente invenzione sono miscele aventi intervalli di ebollizione compresi tra ca. 150 e 450 °C, preferibilmente tra 180 e 360 °C, ancor più preferibilmente tra 220° e 360 °C.

In particolare possono essere ben utilizzati tagli idrocarburici ottenuti per idrotrattamento di tagli petroliferi quali nafta, gasolio, quest'ultimo indipendentemente dal trattamento di raffinaria di provenienza, kerosene, jet fuel, light cycle oil (LCO), HVGO o frazioni pesanti FCC, o per idrotrattamento di tagli di origine petrolchimica, quale ad esempio FOK (fuel oil cracking). E' un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione utilizzare come miscela idrocarburica gasolio, preferibilmente da hydrocracking o da FCC, quest'ultimo corrispondente al Light Cycle Oil.

I tagli idrocarburici che sono sottoposti a idrotrattamento per fornire le miscele idrocarburiche idrotrattate utilizzabili nel processo della presente invenzione hanno un contenuto di aromatici preferibilmente maggiore del 20 %, e ancor più preferibilmente maggiore del 40 %, formato per la maggior parte da composti monoaromatici, diaromatici e, in minore misura, triaromatici. L'idrotrattamento, oltre

a ridurre il contenuto di zolfo e azoto, risulta variare la natura e composizione del taglio idrocarburico che lo ha subito e, tra l'alto, arricchisce il taglio in composti benzonafthenici che, nelle condizioni della presente invenzione, utilizzando la particolare composizione catalitica sopra descritta, vengono trasformati in alchil-nafteni ad un solo anello, n-paraffine e iso-paraffine.

L'idrotrattamento è un processo ben noto all'esperto del ramo ed è descritto ad esempio in *Catalysis-Science and Technology*, Edited by R. Anderson and M. Boudart, Volume 11, Springer-Verlag, del 1996. Può essere realizzato in uno o più reattori a letto fisso, e i letti catalitici possono contenere lo stesso o differenti catalizzatori. Vengono di solito utilizzati catalizzatori a base di composti metallici del Gruppo VI, e/o del Gruppo VIII, su un supporto preferibilmente 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, A.J. Gruia, Marcel Dekker, 1996.

I catalizzatori di idrotrattamento sono utilizzati

nella forma solfidata. La solfidazione 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 $200^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$. Le pressioni normalmente variano tra 20 e 100 bar, in funzione del tipo di catalizzatore utilizzato, l'esperto del ramo è facilmente in grado di individuare le migliori condizioni per il catalizzatore scelto. Durante l'idrotrattamento vengono eliminati gli eteroatomi N e S, e la carica subisce anche reazioni di saturazione degli anelli aromatici con riduzione del contenuto di carbonio aromatico e arricchimento in composti naftoaromatici che ben si prestano ad essere trattati secondo il processo della presente invenzione a dare principalmente paraffine lineari.

Secondo un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione le miscele idrocarburiche idrotrattate vengono sottoposte a dearomatizzazione prima di essere alimentate al processo.

Durante questo trattamento di dearomatizzazione la miscela idrocarburica idrotratta viene fatta reagire

con idrogeno in presenza di un catalizzatore costituito da metalli nobili supportati su SiO_2 o Al_2O_3 , ad una temperatura compresa tra 200 e 300 °C e ad una pressione compresa tra 20 e 60 atm. Preferibilmente si opera ad un WHSV compreso tra 0,5 e 3 ore⁻¹. Il rapporto tra idrogeno e carica (H_2/HC) è preferibilmente compreso tra 600 e 1000 Nlt/kg.

Il processo della presente invenzione che permette di aumentare l'indice di cetano, diminuire la densità e la T_{95} di miscele idrocarburiche idrotrattate, ed eventualmente dearomatizzate, è preferibilmente realizzato ad una temperatura compresa tra 250 e 350 °C e ad una pressione maggiore di 50 bar e minore di 100 bar, ancor più preferibilmente maggiore di 50 e minore di 80 bar. Il WHSV può essere compreso tra 1 e 3 ore⁻¹. Si può operare con un rapporto tra idrogeno e carica (H_2/HC) compreso tra 400 e 2000 Nlt/kg.

Gli esempi sperimentali che seguono sono riportati per una miglior illustrazione della presente invenzione.

Esempio 1

Preparazione del catalizzatore A:

Silico-allumina MSA- Al_2O_3 /4 % Ir

1) Preparazione della componente acida (b): silico-allumina MSA, in forma estrusa con allumina

In un reattore da 100 litri vengono introdotti 23,5 litri di acqua demineralizzata, 19,6 kg di soluzione acquosa al 14,4% in peso di TPA-OH e 1200 g di alluminio tri-isopropossido. La miscela viene riscaldata a 60°C e mantenuta in agitazione a questa temperatura per 1 ora, in modo da ottenere una soluzione limpida. Si porta quindi la temperatura della soluzione a 90°C e si introducono rapidamente 31,1 kg di tetraetilsilicato. Il reattore viene chiuso e la velocità dell'agitatore viene regolata a circa 1,2 m/s, mantenendo la miscela in agitazione per tre ore ad una temperatura tra 80 e 90°C, con controllo termostatico in modo da allontanare il calore prodotto dalla reazione di idrolisi. La pressione nel reattore sale fino a circa 0,2 MPag. Al termine la miscela di reazione è scaricata e raffreddata a temperatura ambiente, ottenendo un gel omogeneo e relativamente fluido (viscosità 0,011 Pa•s) avente i seguenti rapporti molari compositivi:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$$

$$\text{TPA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,093$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$$

Dopo prelevamento di un campione da utilizzare per la caratterizzazione della silico-allumina, il gel viene sottoposto ad estrusione per preparare la silico-

allumina MSA in forma estrusa con allumina, da utilizzare come componente (b) del catalizzatore A e dei successivi catalizzatori B (es.2) e C (es.3) in accordo con l'invenzione, e del catalizzatore D, comparativo (es.4): in un mescolatore a vomeri, mantenuto ad una velocità di agitazione di 70-80 giri al minuto, vengono introdotti 1150 g di allumina (VERSAL 150), precedentemente essiccati per 3 ore in aria a 150°C. Vengono quindi aggiunti, in un tempo di circa 15 minuti, 5000 g del gel omogeneo sopra ottenuto e lasciato a riposare per 20 ore circa. Si lascia in agitazione per circa 1 ora. Si aggiunge lentamente una soluzione al 50% di acido acetico glaciale, pari a 100 ml in 15 minuti; si porta la temperatura del mescolatore a circa 70-80°C, continuando quindi l'agitazione fino ad ottenere una pasta omogenea avente la desiderata consistenza per la successiva estrusione.

La pasta omogenea così ottenuta viene caricata in un estrusore tipo HUTT, estrusa e tagliata in granuli (pellets) cilindrici della desiderata dimensione (circa 2 x 4 mm). Il prodotto viene lasciato a riposo per circa 6-8 ore e quindi essiccato mantenendolo in corrente di aria a 100°C per 5 ore. Infine viene calcinato in muffola a 550°C per 3 ore in flusso di azoto e per ulteriori 8 ore in aria. Il materiale risultante

è una silico-allumina MSA in forma estrusa con allumina e viene utilizzato come componente (b) del catalizzatore A, dei seguenti catalizzatori B e C (es. 2 e 3), tutti in accordo con l'invenzione, e del catalizzatore di confronto D (es.4).

Il campione di gel precedentemente prelevato, ai fini della caratterizzazione della silico-allumina, viene lasciato a riposo per 6-8 ore, essiccato in corrente di aria a 100°C fino a peso costante e infine viene calcinato in muffola a 550 °C per 8 ore in aria. Il solido poroso risultante, con caratteristiche acide, è composto di silice-allumina con un rapporto molare SiO₂/Al₂O₃ di 100, una area superficiale di 794 m²/g, un volume dei pori di 0,42 ml/g, un diametro medio di 21 Å. All'esame ai raggi X il solido risulta sostanzialmente amorfo, lo spettro XRD da polveri non ha struttura cristallina e non mostra alcun picco.

2) Deposizione dell'iridio (4,0% in peso Ir)

Per disperdere l'iridio sulla componente acida (b) preparata al precedente punto (1), è stata utilizzata una soluzione acquosa di acido esacloroiridico (H₂IrCl₆), acido cloridrico e acido acetico nei seguenti rapporti molari tra loro: Ir / HCl / CH₃COOH = 1 / 2.1 / 0.3, avente una concentrazione in iridio di 2.89 % (p/p). 23.63 gr di questa soluzione sono stati

aggiunti a 16.4 g della componente acida (b) preparata come descritto nel precedente punto (1) , in modo che tutto il solido sia ricoperto dalla soluzione. La miscela così ottenuta viene mantenuta in agitazione per circa un'ora a temperatura ambiente sotto vuoto (circa 18 mmHg), rimuovendo successivamente il solvente per riscaldamento a circa 80-90°C in vuoto. L'essiccamento è stato completato a 135°C per 18 ore. Il prodotto secco è stato infine calcinato in flusso di aria con la seguente rampa di temperatura: 25-330°C in 2 ore, a 330 °C per 1 min, 330-360°C in 1 ora, a 360 °C per 3 ore.

Si ottiene un estruso la cui componente acida è una silico-allumina di tipo MSA in forma estrusa con allumina e il metallo è iridio in quantità pari al 4 % rispetto al peso totale della composizione catalitica. Per i test catalitici il prodotto estruso è stato macinato e setacciato a 20-40 mesh.

Esempio 2

Preparazione del catalizzatore B:

silico-allumina MSA-Al₂O₃/2,5%Ir/0,5%Pt

1) Preparazione della componente acida (b): silico-allumina MSA, in forma estrusa con allumina

Si opera come descritto al punto (1) del precedente esempio 1.

2) Deposizione di iridio (2,5% in peso) e platino (0,5% in peso)

Per disperdere l'iridio ed il platino sulla componente acida (b) sono state miscelate le seguenti soluzioni dei due metalli:

- soluzione di acido esacloroiridico, acido cloridrico e acido acetico in acqua nei seguenti rapporti molari H_2IrCl_6 / HCl / CH_3COOH = 1 / 2.1 / 0.3 e con una concentrazione in iridio di 2.89 % (p/p)

- soluzione di acido esacloroplatinico, acido cloridrico e acido acetico in acqua nei seguenti rapporti molari H_2PtCl_6 / HCl / CH_3COOH = 1 / 0.84 / 0.05, avente una concentrazione di platino di 1,39 mgr Pt/gr soluzione.

Nella soluzione finale (costituita da 18.0 gr soluzione Ir + 75,0 gr soluzione Pt) il rapporto molare Ir / Pt = 5.1 / 1.

Circa 1/2 della soluzione ottenuta è gocciolata su 20.99 gr della componente acida (b) preparata al punto (1); tale quantità di soluzione è sufficiente a ricoprire completamente il solido. La miscela così ottenuta è stata mantenuta in agitazione per circa un'ora a temperatura ambiente in vuoto, successivamente è stato rimosso il solvente per riscaldamento a circa 80-90°C in vuoto. L'operazione di goccio-

lamento della soluzione di Ir/Pt sulla componente (b) e la successiva rimozione del solvente è stata ripetuta fino a che tutta la soluzione è stata consumata. L'essiccamento è stato completato a 135°C ed il prodotto secco è stato calcinato nelle condizioni descritte nell'esempio 1. Si ottiene un estruso la cui componente acida è una silico-allumina di tipo MSA in forma estrusa con allumina e la componente metallica è formata da Ir e Pt. Per i test catalitici il prodotto estruso è stato macinato e setacciato a 20-40 mesh.

Esempio 3

Preparazione del catalizzatore C:

silico-allumina MSA-Al₂O₃/3,35% Ir/0,65%Pt

1) Preparazione della componente acida (b): MSA, in forma estrusa con allumina

Si opera come descritto al punto (1) del precedente esempio 1.

2) Deposizione iridio (3,35% in peso) e platino(0,65% in peso)

Per disperdere l'iridio ed il platino sul supporto acido sono state miscelate le seguenti soluzioni dei due metalli:

- soluzione acido esacloroiridico, acido cloridrico, e acido acetico in acqua nei seguenti rapporti molari

H_2IrCl_6 / HCl / CH_3COOH = 1 / 2.1 / 0.3 e con una concentrazione in iridio di 3,677 % (p/p)

- soluzione di acido esacloroplatinico, acido cloridrico e acido acetico in acqua nei seguenti rapporti molari H_2PtCl_6 / HCl / CH_3COOH = 1 / 0.84 / 0.05, avente una concentrazione di platino di 1.39 mgr Pt/gr soluzione.

Nella soluzione finale (costituita da 8.65 gr soluzione Ir + 43.85 gr soluzione Pt) il rapporto molare Ir / Pt = 5.2 / 1.

Circa 1/3 della soluzione ottenuta è gocciolata su 9.11 gr di componente acida (b) preparata al punto (1) (quantità di soluzione sufficiente a ricoprire completamente il solido). La miscela così ottenuta è stata mantenuta in agitazione per circa un'ora a temperatura ambiente in vuoto, successivamente è stato rimosso il solvente per riscaldamento a circa 80-90°C in vuoto. L'impregnazione della soluzione di Ir/Pt sul supporto e la successiva rimozione del solvente è stata ripetuta 3 volte, fino a che tutta la soluzione con i metalli è stata depositata sulla componente acida (b). L'essiccamento è stato completato a 110°C ed il prodotto secco è stato calcinato nelle condizioni descritte nell'esempio 1.

Si ottiene un estruso la cui componente acida è una

silico-allumina di tipo MSA in forma estrusa con allumina e la componente metallica è formata da Ir e Pt. Per i test catalitici il prodotto estruso è stato macinato e setacciato a 20-40 mesh.

Esempio 4 (comparativo)

Preparazione catalizzatore D:

Silico-allumina MSA-Al₂O₃/1% Ir

1) Preparazione della componente acida (b): MSA, in forma estrusa con allumina

Si opera come descritto al punto (1) del precedente esempio 1.

2) Deposizione iridio (1,0% in peso Ir)

Per disperdere l'iridio sul componente acido è stata utilizzata una soluzione acquosa di acido esacloro-iridico, acido cloridrico e acido acetico nei seguenti rapporti molari tra loro: H₂IrCl₆ / HCl / CH₃COOH = 1 / 2.1 / 0.3 e con una concentrazione in iridio di 3,0% (p/p).

6.73 gr della soluzione con Iridio al 3.0% sono stati diluiti con 15 ml di acqua, quindi gocciolati su 20 g della componente acida (b) preparata come descritto nel precedente stadio (1). La sospensione così ottenuta è stata tenuta in recipiente chiuso a 40°C per 1 ora, quindi l'acqua è stata eliminata scaldando a 80-90°C per 2 ore e l'essiccamento completato a 120°C

per una notte. Il prodotto secco è stato infine calcinato in flusso di aria con la seguente rampa di temperatura: 25-330°C in 2 ore, a 330 °C per 2 ore, 330-360°C in 60 min., a 360 °C per 3 ore.

Si ottiene un estruso la cui componente acida è una silico-allumina di tipo MSA in forma estrusa con allumina e la componente metallica è formata da Ir in quantità pari al 1 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica. Per i test catalitici il prodotto estruso è stato macinato e setacciato a 20-40 mesh.

Esempio 5 (comparativo)

Catalizzatore E: silicoallumina commerciale /1% Ir

Su di una silicoallumina commerciale (PK200 SOLVAY) avente le seguenti caratteristiche:

- composizione % peso = 90 % SiO_2 , 10 % Al_2O_3
- rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,3$
- area superficiale = 450 m^2/g

viene depositata una quantità di Ir pari all'1 % in peso, utilizzando una soluzione acquosa di acido esacloroiridico, acido cloridrico e acido acetico nei seguenti rapporti molari tra loro: H_2IrCl_6 / HCl / $\text{CH}_3\text{COOH} = 1$ / 2.1 / 0.3 e con una concentrazione in iridio del 3,0% (p/p).

10.10 gr della soluzione con Iridio al 3.0% sono

stati diluiti con 25 ml di acqua, quindi gocciolati su 30 g della silicoallumina commerciale, in modo che tutto il solido sia ricoperto dalla soluzione. La sospensione così ottenuta è stata tenuta in recipiente chiuso a 40°C per 1 ora, quindi l'acqua è stata eliminata scaldando a 80-90°C per 2 ore e l'essiccamento completato a 120°C per una notte. Il prodotto secco è stato infine calcinato in flusso di aria con la seguente rampa di temperatura 25-330°C in 2 ore, a 330 °C per 2 ore, 330-360°C in 60 min., a 360 °C per 3 ore.

Esempio 6 (comparativo)

Preparazione catalizzatore F : ZSM-12/1% Ir

(1) Preparazione della zeolite ZSM-12

A 24 grammi di acqua demineralizzata vengono aggiunti 127 grammi di tetraetilammonio idrossido al 40% in peso, in soluzione acquosa. Quindi si aggiungono 4 grammi di sodio alluminato al 56% in peso di Al_2O_3 . La soluzione limpida così ottenuta è versata , sotto agitazione , in 350 grammi di silice colloidale Ludox HS 40. Dopo breve agitazione, si perviene ad un gel limpido omogeneo che è versato in autoclave, da 1 litro, di acciaio AISI 316, munita di agitatore ad ancora. Il gel è posto a cristallizzare in condizioni idrotermali a 160 °C per 60 ore. Al termine di questa

fase l'autoclave è raffreddata a temperatura ambiente. Lo slurry ottenuto si presenta omogeneo, di aspetto lattescente. Lo slurry viene centrifugato. Il solido scaricato è lavato per ridispersione in acqua, centrifugato nuovamente, essiccato a 120 °C e calcinato a 550 °C per 5 ore. All'analisi di diffrazione ai raggi X il solido ottenuto risulta costituito da ZSM-12 pura. Successivamente, il solido ottenuto viene scambiato in forma ammoniacale mediante un trattamento con una soluzione di acetato di ammonio 3 M. Per successiva calcinazione a 550 °C per 5 ore, si ottiene la zeolite in forma acida.

(2) Deposizione di Iridio (1% Ir)

Sulla zeolite preparata al precedente punto (1), avente un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, viene deposta una quantità di Iridio pari all'1% in peso, impiegando una soluzione acquosa di acido esacloroiridico, acido cloridrico e acido acetico nei seguenti rapporti molari $\text{H}_2\text{IrCl}_6 / \text{HCl} / \text{CH}_3\text{COOH} = 1 / 2.1 / 0.3$ e con una concentrazione in iridio del 3,0% (p/p).

6.66 gr della soluzione con Iridio al 3.0% sono stati diluiti con 20 ml di acqua, quindi gocciolati su 19.80 g di ZSM-12, in modo che tutto il solido sia ricoperto dalla soluzione. La sospensione così ottenuta è mantenuta in agitazione per circa un'ora a

temperatura ambiente in vuoto, successivamente viene rimosso il solvente per riscaldamento a circa 80°C in vuoto. L'essiccamento è completato a 100°C per una notte successivamente il prodotto secco viene calcinato in flusso di aria con la seguente rampa di temperatura 25-330°C in 2 ore, a 330 °C per 2 ore, 330-360°C in 60 min., a 360 °C per 3 ore.

Si ottiene una zeolite ZSM-12 con 1,0% di Iridio.

Esempio 7

Test catalitico

I test di attività catalitica sono stati condotti su un impianto in continuo di laboratorio mostrato in Figura 1. Il sistema è costituito da un reattore tubolare a letto fisso (4) con un volume utile di carica di 20 cm³ corrispondente ad un'altezza del letto catalitico nel tratto isoterma di 10 cm. L'alimentazione della carica, contenuta nel serbatoio (1), e dell'idrogeno al reattore avvengono, rispettivamente, tramite una pompa dosatrice (2) e un mass flow meter. Il sistema è inoltre fornito di due linee di gas (aria e azoto) che sono utilizzate in fase di rigenerazione del catalizzatore. Il reattore viene esercito in modalità equicorrente down-flow. La temperatura del reattore è regolata tramite un forno a due elementi riscaldanti (3) mentre il controllo

della temperatura del letto catalitico è effettuato tramite la termocoppia (10) posizionata all'interno del reattore.

La pressione del reattore è regolata tramite una valvola (8) collocata a valle del reattore. I prodotti di reazione sono raccolti in un separatore (5) che opera a temperatura e pressione ambiente. I prodotti in uscita dal separatore (5) passano in un condensatore raffreddato a 5 °C (6), successivamente sono inviati a un contatore di gas (7) (C.L.) e quindi al blow-down (B.D.). (9) è il disco di rottura. La distribuzione dei prodotti e il livello di conversione sono determinati tramite il bilancio di massa e l'analisi gascromatografica dei prodotti di reazione.

Nell'apparecchiatura sopra descritta i catalizzatori A, B, C, D, E, F degli esempi 1-6 sono testati nel processo della presente invenzione. Si é utilizzato come substrato LCO (Light Cycle Oil) idrotrattato e dearomatizzato, le cui caratteristiche sono riportate nella Tabella A:

Tabella A

Densita' 15°C, g/cm ³	0,8370
Densita' 15°C, g/cm ³ 180°+	0,8432
Distillazione ASTM D86	

IBP (Initial boiling point) °C	166,5
10%v, °C	193,0
30%v, °C	212,0
50%v, °C	225,0
70%v, °C	248,5
90%v, °C	285,0
FBP (final boiling point) °C	334,0
T ₉₅ °C	307,6
T ₉₅ °C 180°+	329,2
Indice di cetano(4V)	41,4
Indice di cetano(4V) 180°+	41,8
Aromatici (HPLC)	
Monoaromatici, %p	0,4
Diaromatici, %p	0,1
Triaromatici, %p	0,0
Totali, %p	0,5
Zolfo, ppmwt	0,48
Azoto, ppmwt	0,85
Carbonio, ppmwt	85,40
Idrogeno, %	14,34

La carica indicata in tab.A è stata ottenuta per dearomatizzazione di un LCO idrotrattato, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella B.

La dearomatizzazione è stata effettuata in impianto pilota a letto fisso utilizzando un catalizzatore di

idrogenazione commerciale a base di Pd e Pt
(Albemarle KF-200) nelle seguenti condizioni operative:

P = 50 bar,

WABT(weight average bed temperature)= 230°C,

LHSV= 1,25 ore⁻¹,

H₂/LCO =800 Nl/l.

Tabella B

Densita' 15°C, g/cm³ 0,8794

Distillazione ASTM D86

IBP, °C 180,3

10%v, °C 209,3

30%v, °C 226,2

50%v, °C 242,3

70%v, °C 262,2

90%v, °C 298,8

FBP, °C 335,1

T₉₅ °C 317,0

Indice di cetano(4V) 33,0

Aromatici (HPLC)

Monoaromatici, %p 65,4

Diaromatici, %p 5,2

Triaromatici, %p	0,4
Totali, %p	71,0
Zolfo, ppmwt	6,6
Azoto, ppmwt	n.d.
Carbonio, wt%	87,79
Idrogeno, wt%	11,98

Prima di essere testati i catalizzatori sono stati attivati nel modo seguente:

- 1) 1 ora a temperatura ambiente in flusso di azoto;
- 2) riscaldamento da temperatura ambiente fino a 300 °C con una rampa di 1,5 °C/min in flusso di azoto;
- 3) si mantiene la temperatura costante a 300 °C per 30 minuti in azoto e per le successive 4 ore in flusso di idrogeno, quindi ci si porta alla temperatura del test.

Nel corso dell'attivazione la pressione nel reattore è mantenuta tra 2,0 e 6,0 MPa (20 e 60 atm).

I risultati della conversione della carica idrotrattata di Tab. A, in presenza dei catalizzatori A, B e C, in accordo con l'invenzione, e D, E, F, comparativi, sono riportati nella Tabella C, nella quale:

- la Resa a gasolio è la percentuale dei prodotti con un punto di ebollizione superiore a 150 °C (frazione gasolio), determinata mediante distillazione simulata SIMDIST 2887;

- l'Indice Cetano 4V è l'indice di cetano della frazione gasolio dei prodotti, calcolato, in base alla formula delle 4 variabili, dai dati della distillata D86 e della densità a 15 °C, misurata sulla stessa frazione gasolio;

Tutte le prove sono state eseguite utilizzando un rapporto H_2/HC di 2000 Nlt/Kg.

I dati nella prima riga della Tabella **C** si riferiscono alle caratteristiche della miscela idrotrattata e dearomatizzata (tab.A), prima dell'alimentazione al processo della presente invenzione.

I dati riportati nella tabella mostrano che l'impiego dei catalizzatori A, B, C in accordo con l'invenzione porta ad un consistente aumento dell'indice di cetano, fino a 5,7 unità, a fronte di una resa in gasolio superiore all'80%. La densità subisce, a seguito del trattamento secondo il processo della presente invenzione, una marcata riduzione (anche del 4,8%), sempre per rese superiori all'80%. Inoltre, con i catalizzatori della presente invenzione si ottiene la riduzione della T_{95} , che raggiunge anche un valore del 13% con il catalizzatore C.

Al contrario, con i catalizzatori comparativi D, E e F non si ottiene aumento di cetano e la riduzione della densità è più contenuta.

TABELLA C

Catalizzatore	T °C	P atm	WHSV ore ⁻¹	Resa gasolio %	T ₉₅ °C	Indice Cetano 4V	Densità 15 °C Kg/l
LCO-HDT (tab.A)	–	–	–	100,0	329,2	41,8	0,8432
A	290	70	1	92,0	292,5	45,0	0,8261
A	300	70	1	85,0	273,4	46,0	0,8154
B	280	70	1	91,5	314,9	43,5	0,8334
B	310	70	1	81,0	269,5	47,1	0,8125
C	310	70	1	90,0	276,0	47,1	0,8148
C	315	70	1	73,1	262,4	49,6	0,8047
1%Ir/MSA (D)	280	70	3	94,5	319,5	41,7	0,8401
1%Ir/MSA (D)	310	70	3	88,0	308,0	41,9	0,8346
1%Ir/PK200 (E)	280	70	1	96,3	311,5	41,9	0,8344
1%Ir/PK200 (E)	300	70	1	83,0	283,6	42,1	0,8245
1%Ir/ZSM-12 (F)	280	60	1	91,6	285,2	39,1	0,8394
1%Ir/ZSM-12 (F)	300	60	2	84,0	291,5	37,9	0,8407

RIVENDICAZIONI

1) Un processo per migliorare le proprietà come carburante di miscele idrocarburiche idrotrattate, ed eventualmente dearomatizzate, che comprende il porre a reagire dette miscele con idrogeno, ad una temperatura compresa tra 250 e 350 °C, ad una pressione maggiore di 50, in presenza di una composizione catalitica comprendente:

a) una componente metallica scelta tra :

- iridio, in quantità maggiore o uguale al 2 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica,
- una miscela di iridio e uno o più metalli Me scelti tra Pt, Pd, Ru, Rh e Re, dove detta miscela è in quantità maggiore o uguale al 2 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica ed è caratterizzata da un rapporto in peso Ir/Me che varia tra 2 e 10 ;

b) una componente acida contenente una silico-allumina micro-mesoporosa completamente amorfa avente un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 50 e 500, un'area superficiale maggiore di 500 m²/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 in cui

la silico-allumina ha un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compreso tra 50 e 300.

3) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la silico-allumina ha una porosità compresa tra 0.4 e 0.5 ml/g.

4) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la silico-allumina ha uno spettro XRD da polveri che non ha struttura cristallina e non mostra alcun picco.

5) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la componente (b) della composizione catalitica contiene la silico-allumina in forma di estruso con un legante.

6) Processo in accordo con la rivendicazione 5 in cui il legante è scelto tra ossido di alluminio, bohemite o pseudoboemite.

7) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o la rivendicazione 6 in cui la componente (b) contiene la silico-allumina in forma di estruso con allumina ed è preparata mediante un processo comprende i seguenti stadi:

(A) preparare una soluzione acquosa di un tetraalchilammonio idrossido (TAA-OH), un composto solubile di alluminio capace di idrolizzare in Al_2O_3 e un composto di silicio capace di idrolizzare in

SiO₂, nei seguenti rapporti molari tra loro:

SiO₂/Al₂O₃ da 30/1 a 500/1

TAA-OH/SiO₂ da 0.05/1 a 0.2/1

H₂O/SiO₂ da 5/1 a 40/1

(B) riscaldare la soluzione così ottenuta per provocarne l'idrolisi e la gelificazione ed ottenere una miscela con viscosità compresa tra 0.01 e 100 Pa sec;

(C) aggiungere a detta miscela prima un legante appartenente alla classe delle bohemiti o delle pseudobohemiti, in rapporto ponderale con la miscela A compreso tra 0.05 e 0.5, e quindi un acido minerale od organico in quantità compresa tra 0.5 e 8.0 g per 100 g di legante;

(D) riscaldare sotto mescolamento ad una temperatura compresa tra 40 e 90°C la miscela ottenuta al punto (C), fino all'ottenimento di una pasta omogenea che viene sottoposta ad estrusione e granulazione;

(E) essiccare l'estruso e calcinare in atmosfera ossidante.

8) Processo in accordo con una o più delle precedenti rivendicazioni in cui la componente metallica (a) è scelta tra iridio o miscele di iridio e platino.

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

cui la componente metallica è iridio in quantità compresa tra 2 e 10 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica.

10) Processo in accordo con la rivendicazione 9 in cui l'iridio è in quantità maggiore o uguale a 2 e minore di 5 % in peso.

11) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 8 in cui la componente metallica è formata da Iridio e uno o più metalli, ed è in quantità maggiore o uguale a 2 e minore di 5 % in peso.

12) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui le miscele idrocarburiche idrotrattate sono miscele aventi intervalli di ebollizione compresi tra 150 e 450 °C.

13) Processo in accordo con la rivendicazione 12 in cui le miscele idrocarburiche idrotrattate sono miscele aventi intervalli di ebollizione compresi tra 180 e 360 °C.

14) Processo in accordo con la rivendicazione 13 in cui le miscele idrocarburiche idrotrattate sono miscele aventi intervalli di ebollizione compresi tra 220° e 360 °C.

15) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o la rivendicazione 12 in cui le miscele idrocarburiche idrotrattate sono ottenute per idrotrattamento di

tagli petroliferi quali nafta, gasolio, quest'ultimo indipendentemente dal trattamento di raffineria di provenienza, kerosene, jet fuel, light cycle oil (LCO), HVGO o frazioni pesanti FCC, o per idrotrattamento di tagli di origine petrolchimica, quale ad esempio FOK (fuel oil cracking).

16) Processo in accordo con la rivendicazione 15 in cui i tagli idrotrattati sono ottenuti per idrotrattamento di gasolio da hydrocracking o da FCC.

17) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui l'idrotrattamento viene condotto ad una temperatura compresa tra 200°C e 400°C, ad una pressione compresa tra 20 e 100 bar.

18) Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui le miscele idrocarburiche idrotrattate vengono dearomatizzate mediante reazione con idrogeno in presenza di un catalizzatore costituito da metalli nobili supportati su SiO_2 o Al_2O_3 , ad una temperatura compresa tra 200 e 300 °C, ad una pressione compresa tra 20 e 60 atm.

19) Processo in accordo con la rivendicazione 18 condotto ad un WHSV compreso tra 0,5 e 3 ore⁻¹.

20) Processo in accordo con la rivendicazione 18 realizzato con un rapporto tra idrogeno e carica (H_2/HC) compreso tra 600 e 1000 Nlt/kg.

21) Processo in accordo con la rivendicazione 1 realizzato ad una temperatura compresa tra 250 e 350 °C, ad una pressione maggiore o uguale a 50 bar.

22) Processo in accordo con la rivendicazione 21 realizzato ad un WHSV compreso tra 1 e 3 ore⁻¹.

23) Processo in accordo con la rivendicazione 21 realizzato con un rapporto tra idrogeno e carica (H₂/HC) compreso tra 400 e 2000 Nlt/kg.

24) Composizione catalitica comprendente:

a) una componente metallica scelta tra :

- iridio, in quantità maggiore o uguale al 2 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica,
- una miscela di iridio e uno o più metalli Me scelti tra Pt, Pd, Ru, Rh e Re, dove detta miscela è in quantità maggiore o uguale al 2 % in peso rispetto al peso totale della composizione catalitica ed è caratterizzata da un rapporto in peso Ir/Me che varia tra 2 e 10 ;

b) una componente acida contenente una silico-allumina micro-mesoporosa completamente amorfa avente un rapporto molare SiO₂/Al₂O₃ compreso tra 50 e 500, un'area superficiale maggiore di 500 m²/g, un volume dei pori compreso tra 0.3 e 1.3 ml/g , un diametro medio dei pori minore di 40 Å.

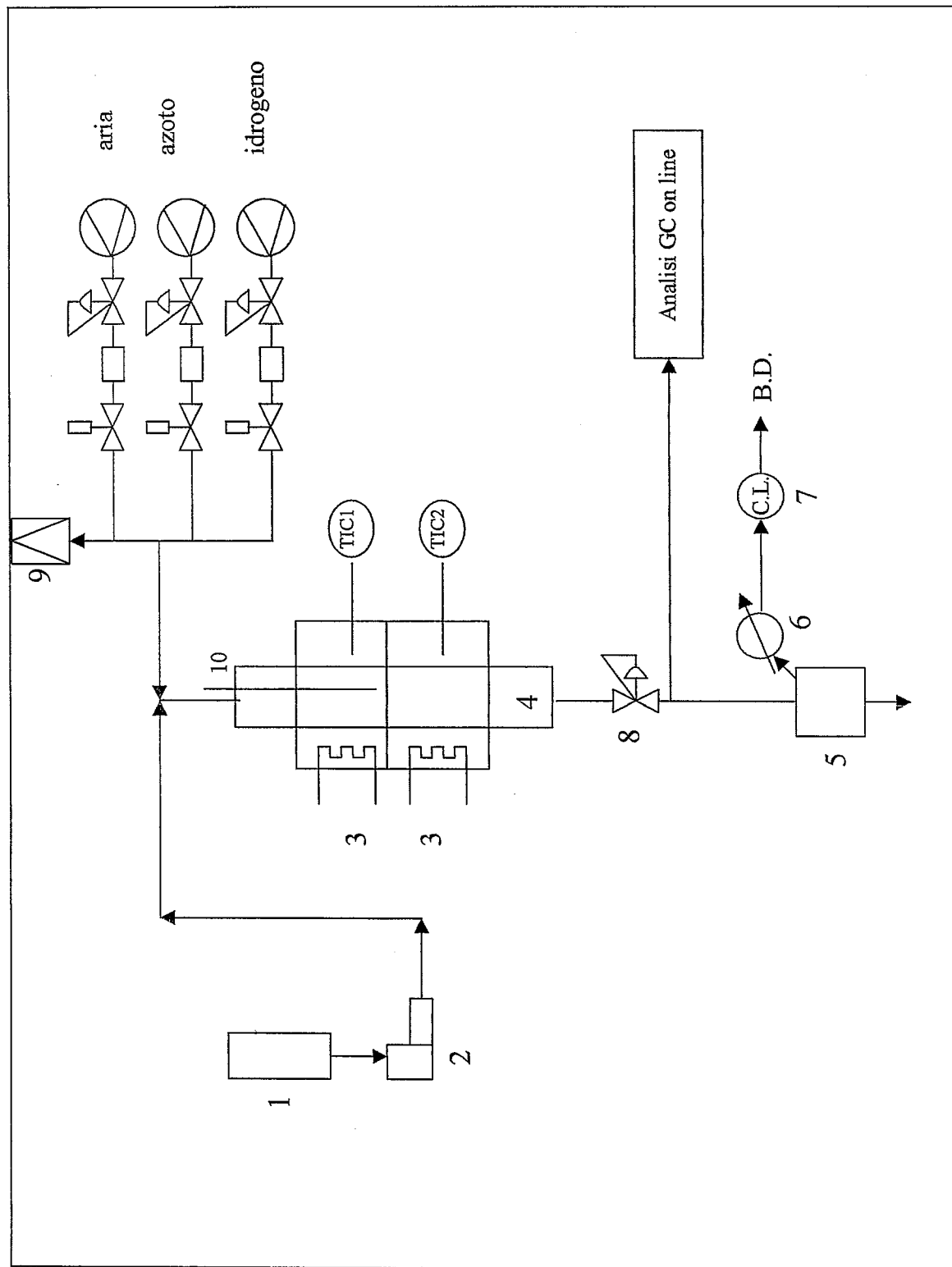


Fig.1