



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

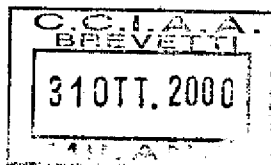
UIBM

DOMANDA NUMERO	102000900885591
Data Deposito	31/10/2000
Data Pubblicazione	01/05/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

CATALIZZATORE PER LA IDRODECLORURAZIONE DEL TETRACLORURO DI CARBONIO A CLOROFORMIO.



Luca Rinaldi

MT 6007

MI 2000 A002361

La presente invenzione riguarda catalizzatori ad elevata stabilità catalitica per la produzione di cloroformio (CHCl_3) a partire da tetracloruro di carbonio (CCl_4) mediante idrodeclorurazione catalitica (HDC) ed il metodo di produzione dei catalizzatori ed il processo in cui i catalizzatori vengono impiegati.

BACKGROUND DELL'INVENZIONE

CCl_4 insieme ai clorofluoridrocarburi è stato recentemente messo al bando (produzione ed impieghi) a causa dell'elevato depauperamento dello strato stratosferico di ozono che il composto comporta

CCl_4 si forma però come sottoprodotto principale nella reazione di sintesi di clorometani da metano e cloro.

Lo smaltimento di CCl_4 , tipicamente effettuato mediante incenerimento, oltre che oneroso, rappresenta un notevole problema ambientale.

Una alternativa vantaggiosa allo smaltimento tramite pirolisi è costituita dalla idrodeclorurazione catalitica a cloroformio.

CHCl_3 è un prodotto utile che non presenta i problemi ambientali di CCl_4 e non è quindi soggetto a vincoli di produzione e/o uso: viene infatti impiegato nella produzione dei nuovi fluoro idrocarburi non interferenti con lo strato stratosferico di ozono.



La messa a punto di un processo industriale che permetta di limitare la formazione di sottoprodotti clorurati indesiderati dovuti alla molteplicità di reazioni che possono prendere parte nel processo HDC e di operare con catalizzatori che mantengano sostanzialmente inalterata la loro attività per un tempo sufficientemente lungo è resa difficile dalla elevata esotermia delle reazioni sopra menzionate e dalla facilità di avvelenamento del catalizzatore ad opera del cloruro di idrogeno che si sviluppa nel corso delle reazioni e/o per effetto di sporcamento da parte di sottoprodotti carboniosi.

Una selettività sufficientemente elevata può essere ottenuta operando con basse conversioni e con elevati rapporti idrogeno/ CCl_4 : però queste condizioni non sono di interesse pratico.

Nella letteratura brevettuale sono riportati vari metodi per mantenere elevata la stabilità del catalizzatore e ridurre la formazione dei sottoprodotti.

In USP 5,105,032 sono descritti catalizzatori a base di Pt supportato su ossidi ad elevata area superficiale, in cui i catalizzatori vengono pretrattati a temperatura di 200°C o superiori con cloruro di idrogeno (prima o durante la riduzione con idrogeno) al fine di conferire al catalizzatore una elevata resistenza alla disattivazione.



La reazione di idrodechlorurazione è di preferenza condotta in presenza di HCl, impiegando rapporti $\text{CCl}_4:\text{HCl}$ compresi tra 1:1 e 1:2.

Un eccesso di HCl ha l'effetto di abbassare la conversione ma di aumentare la selettività. Il platino viene preferibilmente impiegato in miscela con promotori quali Sn, Sb, Bi, Ti, Pb e loro miscele.

Dal brevetto sopra citato risulta che un catalizzatore commerciale contenente Pt supportato su gamma allumina che non è stato previamente trattato con HCl perde la propria attività già dopo poche ore di reazione.

Il pretrattamento con HCl a temperature elevate e la necessità di operare in reazione in presenza di concentrazioni significative di HCl rendono il processo sopra accennato di scarso interesse pratico.

In EP-A-570020 viene descritto un catalizzatore per HDC comprendente Pt supportato su allumina avente area superficiale inferiore a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, costituita prevalentemente da alfa, theta o delta allumina o loro miscele in dipendenza della temperatura di calcinazione.

In Applied Catalysis A. General 174 (1998) 33-39 viene descritto un catalizzatore contenente Pt supportato su gamma allumina dotato di elevata resistenza all'invecchiamento ottenuto trattando con una soluzione acquosa di NH_4Cl a temperatura ambiente un catalizzatore commerciale al Pt supportato su gamma allumina.

Amalal

Il trattamento con NH_4Cl ha l'effetto di aumentare la dimensione delle particelle di Pt, prevalentemente inferiori a 0.5 nm, disposte a guscio di uovo sulla particella di supporto.

Nel catalizzatore trattato le particelle hanno dimensione di 5-8 nm.

La elevata reattività con HCl e con CCl_4 della corona di particelle relativamente piccole di Pt che, tra l'altro si trovano in uno stato di notevole deficienza di elettroni, è ritenuto responsabile dell'avvelenamento del catalizzatore da parte di HCl.

Nel catalizzatore non trattato e disattivato la maggior parte del Pt si trova sotto forma di cloruro Pt_nCl_x .

Il catalizzatore trattato mantiene praticamente costante la conversione e la selettività (tra 70 e 80%) per più di 2000 ore.

Scopo della presente invenzione è di provvedere un catalizzatore di idrodeclorurazione di CCl_4 a CHCl_3 contenente Pt supportato su gamma allumina che mantenga sostanzialmente inalterata la propria elevata attività e selettività a CHCl_3 per tempi sufficientemente lunghi senza che sia necessario sottoporre il catalizzatore a pretrattamenti di attivazione.

Questo ed altri scopi vengono raggiunti con il catalizzatore dell'invenzione.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

unpublished

Si è inaspettatamente trovato che è possibile ottenere catalizzatori al Pt supportato su gamma allumina dotati di elevata attività e selettività nella reazione di idrodeclorurazione di CCl_4 a CHCl_3 , in grado di mantenere praticamente inalterata la performance catalitica per tempi molto lunghi (2000 ore e più) se la preparazione del catalizzatore è effettuata in condizioni tali da permettere che il platino sia disperso in tutta la massa della particella del supporto e non esclusivamente nello strato superficiale come avviene nei catalizzatori convenzionali contenenti platino supportato su gamma allumina.

Nei catalizzatori dell'invenzione, più del 50% delle particelle di Pt ha dimensione compresa tra 2 e 10 nm (misure TEM - Transmission Electron Microscopy - con risoluzione 0.21 nm). Misure SEM - Scanning Electron Microscopy - hanno dimostrato che le particelle microsferoidali del supporto sono interamente permeate dal metallo.

La distribuzione del platino dentro la particella di allumina viene desunta dal valore del rapporto Al/Pt lungo un diametro della sezione della particella di catalizzatore confrontando tale rapporto con il valore del rapporto teorico Al/Pt risultante dall'analisi chimica.

lunghi

La posizione del valore rilevato viene espressa come percentuale della lunghezza del diametro. I valori trovati in particelle di campioni diversi di catalizzatore si avvicinano al rapporto teorico o nominale.

In alcune particelle il rapporto è al di sotto o maggiore del rapporto teorico; in altre i valori sono più omogenei e più vicini al valore teorico. In ogni caso però risulta che il platino è diffuso in tutta la massa della particella del supporto.

Come già accennato, il supporto è costituito da allumina microsferoidale con diametro medio delle particelle tra 30 e 70 micron in cui non sono presenti particelle con diametro maggiore di 120-130 micron e meno del 5% delle particelle ha diametro inferiore a 20 micron.

L'area superficiale è di 110-220 m²/g; il volume dei pori di 0.3-0.6 cm³/g; il raggio medio dei pori di 4-8 nm.

La preparazione del catalizzatore viene effettuata impregnando le particelle di allumina con una soluzione di un composto di Pt solubile in acqua, preferibilmente acido esacloroplatinico o PtCl₂, impiegando una quantità di soluzione inferiore al volume totale dei pori, preferibilmente 0.7-0.9 volte il volume dei pori.

L'impregnazione viene effettuata aggiungendo goccia a goccia la soluzione del composto di Pt all'allumina fluidizzata oppure spruzzando la soluzione sulle

particelle di allumina in un recipiente posto a ruotare in un gira-giare.

L'allumina impregnata viene essiccata (ad esempio a 140-160°C per 16 h) e successivamente trattata con una soluzione acquosa di acido formico o di un formiato alcalino al fine di realizzare la riduzione del composto del platino a platino metallo.

Si opera a temperatura esemplificativamente tra 70° e 110°C, in corrente di azoto che diluisce l'idrogeno liberatosi (nella fase iniziale la temperatura viene mantenuta a 70-75°C per 2-3h per poi venir innalzata a 100°C e mantenuta per 2-3h.

Segue la fase finale di essiccamento a 140-150°C per 12-16 h.

La riduzione del platino con idrogeno secondo i metodi convenzionali (a 200°C o a temperature più elevate) non permette di ottenere catalizzatori con le caratteristiche desiderate.

Il platino è presente nei catalizzatori in quantità da 0.05 a 3% in peso rispetto al supporto; preferibilmente da 0.1 a 1% in peso.

Promotori quali Sn, Ti, Ge, Rh, Si, Pb, P, As, Sb, Bi, Cu, Ag, Co, W e loro miscele possono essere presenti in rapporto atomico con Pt inferiore a 1.

La reazione di idrodeclorurazione viene condotta in letto fluido in cui l'idrogeno viene utilizzato come gas

Woodward

fluidizzante quando viene alimentato in equicorrente con CCl_4 e con CH_4 di riciclo oppure viene utilizzato un gas inerte.

Il rapporto molare H_2/CCl_4 è compreso da 5 a 20. Quando il rapporto scende a valori inferiori a 5 si ha formazione di una significativa quantità di C_2Cl_4 e contemporaneamente l'attività catalitica decresce rapidamente.

La temperatura di reazione è compresa da 90 a 140°C : aumentando la temperatura la conversione aumenta significativamente mentre la selettività decresce moderatamente.

La velocità spaziale oraria (WHSV) è di 0.5-3 Kg $\text{CCl}_4/\text{Kg.hr}$ di catalizzatore.

Aumentando il carico di CCl_4 la produttività dell'impianto aumenta a spese di un piccolo sacrificio della conversione.

Il metano formatosi come sottoprodotto (sostanzialmente è il solo sottoprodotto idrocarburico in quanto gli idrocarburi clorurati sono sostanzialmente assenti) viene vantaggiosamente riciclato assieme all'idrogeno in eccesso.

Ciò permette di evitare la separazione metano/idrogeno.

Anche il cloruro di idrogeno formatosi nel corso della reazione può essere riciclato senza effetti negativi sulla prestazione del catalizzatore.

Am Neta

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo ma non limitativo dell'invenzione.

ESEMPIO 1.

1) PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE CONTENENTE PLATINO SUPPORTATO SU ALLUMINA MICROSFEROIDALE MEDIANTE SPRAY.

- 1400 g. di gamma-Allumina Condea 30/180, 180 m²/g B.E.T., volume pori 0.5 cm³/g, granulometria riportata in Tab.1;
- 27,51 g Ac. Esacloro platinico (H₂PtCl₆) al 40.21% di Pt (Johnson Matthey);
- 500 ml acqua demineralizzata.

In una giara di polietilene del volume di 4 l viene immessa la gamma-Allumina e posta a ruotare in una giragiere con rotazione oraria.

La soluzione di acido esacloroplatinico viene travasata in uno spruzzatore di vetro con ugello e mediante una leggera pressione di azoto in c.ca 2 h è trasferita sull'allumina.

Si lascia in rotazione per 1 h per assicurare una completa omogeneizzazione.

Il prodotto viene essiccato a 145°C per una notte.

Si ottengono 1440 g di catalizzatore non ridotto.

2) ATTIVAZIONE DEL CATALIZZATORE MEDIANTE RIDUZIONE DEL PLATINO CON ACIDO FORMICO

Vengono utilizzati:

- 900 g di Allumina impregnata come sopra descritto,

Luigi Neri

- 880 ml acqua demineralizzata;
- 118 ml Acido formico (HCOOH) al 99% (C.Erba).

La riduzione si effettua in un rotavapor con pallone da 3 l munito di 4 flangiflutti.

A 50 ml di ac.formico in 880 ml di H₂O, (sol. al 5.4% di ac.formico) vengono addizionati 900 g di allumina impregnata col composto di platino.

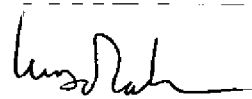
Dopo 2 ore di mescolamento, la dispersione risulta omogenea e si presenta di colore bianco sporco.

Per mezzo di un bagno ad olio si riscalda la massa fino a 75°C, mantenendo i reagenti a questa temperatura per 2 ore.

La temperatura viene innalzata fino a raggiungere 100°C in 3 ore; in questo lasso di tempo e dopo ogni ora si aggiungono in sequenza 25 ml, 25 ml, 18 ml di HCOOH al 99%. La temperatura del bagno è portata a 110°C e in ca. un'ora la fase di riduzione è completa.

Viene insufflato azoto sulla superficie della massa in rotazione e con un leggero vuoto procurato da una pompa meccanica si strippa buona parte dell'acqua di dispersione. La massa che si presenta di colore marrone intenso viene essiccata a 160°C per una notte.

Si sono ottenuti 900 g di catalizzatore ridotto (CATALIZZATORE A).



Il catalizzatore è stato impiegato in test di idrodeclorurazione di CCl_4 (tests 1.1-1.5); le condizioni ed i risultati sono riportati in Tabella 2.

ESEMPIO 1 DI CONFRONTO

PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE CONTENENTE PLATINO SUPPORTATO SU ALLUMINA MICROSFEROIDALE MEDIANTE IMPREGNAZIONE.

- 100 g di gamma Allumina Condea 30/180;
- 2.45 g di 'ac. Esacloro platinico al 40.91% di Pt corrispondenti a 1 g di platino;
- 50 ml di acqua demineralizzata.

In un becker da 250 ml viene posta l'allumina da impregnare; in un altro da 100 ml viene dissolto l'acido esacloro platinico in acqua ed è versato velocemente sul solido.

Per mezzo di una bacchetta di vetro si mescola rapidamente fino a rendere la dispersione di colore giallo paglierino completamente omogenea.

L'allumina impregnata è seccata in stufa per una notte a 145°C ottenendo 103 g di prodotto.

ATTIVAZIONE DEL CATALIZZATORE MEDIANTE RIDUZIONE DEL PLATINO CON IDROGENO.

100 g di allumina come sopra indicati vengono posti in provettone da 300 ml e vengono degasati dall'aria mediante un flusso gassoso di azoto. Il riscaldamento



avviene per mezzo di un mantello con cui è possibile raggiungere elevate temperature.

Si riscalda alla temperatura di 370°C mediante mantello elettrico inviando nel recipiente una miscela di azoto (1.5l/h) e idrogeno (1.5l/h).

Si interrompe il flusso di azoto mentre si aumenta il flusso di idrogeno fino a 3 l/h.

La temperatura ed il flusso vengono mantenuti così per 5 h.

Si raffredda il flusso di idrogeno (3 l/h) e azoto 3 l/h); poi si alimenta solo azoto.

Si ottengono 100 g di catalizzatore ridotto (CATALIZZATORE B).

Il catalizzatore è stato impiegato in un test di idrodeclorurazione di CCl_4 ; le condizioni ed i risultati sono riportati in Tabella 2.

ESEMPIO 2 DI CONFRONTO

PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE A BASE DI PLATINO SUPPORTATO SU ALLUMINA IN PELLETS.

- 50 g di allumina pastigliata in cilindri tipo TH e calcinata a 550°C (cilindri trilobati con fori passanti in corrispondenza dei lobi con asse equidistante e parallelo all'asse del cilindro di altezza di 5 mm e con diametro della circonferenza circoscritta di 3.3 mm, e diametro dei fori di 1.7 mm).



- 1.23 g di acido esacloroplatinico al 40,91% corrispondenti a 0.5 g di platino;
- 20 ml di acqua demineralizzata.

In un becker da 100 ml sono poste le pastiglie di allumina TH su cui si versa velocemente la soluzione acquosa di acido esacloro platinico mescolando con bacchetta di vetro. Dopo pochi minuti il supporto risulta avere assorbito tutta la soluzione.

L'allumnina è posta ad essiccare in stufa a 145°C.

Dopo raffreddamento si ottengono 50 g di catalizzatore non ridotto.

2) ATTIVAZIONE DEL CATALIZZATORE MEDIANTE RIDUZIONE DEL PLATINO CON IDROGENO.

50 g di allumina TH impregnata con le modalità sopra descritte vengono trattati con idrogeno impiegando lo stesso apparato per l'adduzione di azoto e idrogeno e di riscaldamento utilizzato nel caso dell'esempio 1 di confronto.

La miscela di 3 l/h di idrogeno e azoto (1:1 vol.) viene flussata fino a che non viene raggiunta la temperatura mantenendo costante per due ore temperatura e flusso. Raffreddamento in flusso di azoto e di idrogeno, poi solo azoto costante.

Si ottengono 50 g di prodotto (CATALIZZATORE C).

Il catalizzatore è stato impiegato in un test di idrodeclorurazione in letto fisso operante a pressione

U. N. S.

atmosferica; le condizioni ed i risultati sono riportati
in Tabella 2.

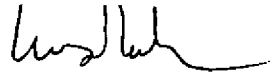
TABELLA 1

		SUPPORTO	CATALIZZ.	CATALIZZ.	SUPPORTO	CATALIZZ.
			A	B		C
FORMA		polvere			Granuli	
		Allumina			Allumina	
PROPRIETA' CHIMICHE						
Pt	% w	-	0,80	1,00	-	1
SiO ₂	"	0,015	0,015	0,015	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	"	0,01	0,015	0,015	0,04	0,04
Na ₂ O	"	0,005	0,005	0,005	0,03	0,03
PROPRIETA' IN SUPERFICIE (*)						
Al	Atom, %	-	40,1	-	-	-
O	"	-	53,4	-	-	-
Pt	"	-	0,16	-	-	-
Cl	"	-	1,5	-	-	-
PROPRIETA' FISICHE						
Area superficie (BET)	m ² /g	180	190	180	225	220
Volume pori	ml/g	0,45	0,46	0,41	0,55	0,55
Bulk density	g/ml	0,75	0,75	0,75	-	-
DISTRIBUZIONE SIZE PARTICELLE						
>125	microns	0,1	0,3	0,3	-	-
125-90	"	5,5	5	5,2	-	-
90-63	"	22,3	19,4	21,0	-	-
63-40	"	40,3	48,8	45	-	-
<40	"	31,8	26,3	28	-	-
<20	"	<2	0,2	0,2	-	-
(*) Analisi in superficie mediante XPS						

Handwritten signature

TABELLA 2

CONDIZIONI		unità di misura		ESEMPI				
		1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	CFR 1	CFR2
REATTORE								
TIPO								
a=fluido		a	a	a	a	a	a	
b=fisso								b
MATERIALE								
c=vetro		c	c	c	c	c		
d=S.Steel							d	d
CCl ₄ alimentato		Mol/h	0,55	0,676	0,717	0,674	16,58	0,456, 0,102
velocità spaziale		CCl ₄ mili M/g cat h ⁻¹	11	13,5	14,3	13,5	12,8	7,4 9,3
TEMPERATURA								
Bagno olio		°C	102	97	90	85	100	102 102
reattore		°C	117	110	105	99	108	111 124
rapporto H ₂ /CCl ₄			10,2	8,15	7,6	8,15	16	18,6 13,4
DILUENTI								
N ₂		% vol.	-	-	-	-	50	- -
CH ₄		% vol.	-	50	50	50	-	- -
DURATA		h	2	5	7	6,5	323	3 3
CONVERSIONE		%	97,5	92,6	92,0	88,0	92,6	92,0 83,7
SELETTIVITA' MOLARE								
CHCl ₃		%	74,9	81,7	81	83	84,4	69,4 67,0
CH ₂ Cl ₂		%	1	-	-	-	-	0,7 2
CH ₄		%	24	17,8	18,9	17	14,8	29 30



Rivendicazioni

1. Catalizzatore per la idrodeclorurazione di tetracloruro di carbonio a cloroformio comprendente platino supportato su gamma allumina microsferoidale, in cui il platino è sotto forma di particelle disperse in tutta la massa della particella di allumina.
2. Catalizzatore secondo la rivendicazione 1, in cui il platino è presente in quantità da 0.05 a 3% in peso sul supporto.
3. Catalizzatore secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui le dimensioni delle particelle di platino sono comprese tra 1 e 12 nm.
4. Catalizzatore secondo le rivendicazioni 1-3, in cui la gamma allumina microsferoidale ha diametro medio da 30 a 70 micron.
5. Catalizzatore secondo le rivendicazioni 1-4 precedenti, in cui la gamma allumina ha area superficiale da 110 a 240 m²/g.
6. Catalizzatore secondo le rivendicazioni 1-5 precedenti, comprendente oltre al platino anche metalli scelti tra Sn, Ti, Ge, Rh, Si, Pb, P, As, Sb, Bi, Cu, Ag, Co e W o loro miscele.
7. Metodo per la preparazione del catalizzatore avente le caratteristiche indicate nelle rivendicazioni 1-6 precedenti, comprendente la



fase di impregnazione mediante spray della gamma allumina con una soluzione acquosa di un composto di platino impiegata in quantità uguale o inferiore al volume dei pori della allumina e la fase di riduzione del platino del composto supportato sulla gamma allumina con una soluzione acquosa di acido formico o di formiato alcalino.

8. Metodo secondo la rivendicazione 7, in cui il composto di Pt è acido esacloroplatinico e la riduzione del platino viene effettuata con una soluzione acquosa di acido formico al 5-10% in peso di acido formico, operando a temperature crescenti da 70° a 110°C nel corso della reazione.
9. Impiego del catalizzatore secondo le rivendicazioni 1-6 precedenti, nei processi di idrodeclorurazione di tetracloruro di carbonio a cloroformio.
10. Processo per la idrodeclorurazione di tetracloruro di carbonio a cloroformio, in cui come catalizzatore si impiega il catalizzatore delle rivendicazioni 1-6 precedenti operando in letto fluidizzato a temperatura da 90 a 140°C e con rapporti H_2/CCl_4 da 5 a 20.
11. Processo secondo la rivendicazione 10, in cui il metano formatosi come sottoprodotto della reazione, l'idrogeno in eccesso ed il cloruro di

W. L. L.

idrogeno formatosi nel corso della reazione
vengono riciclati al reattore di
idrodeclorurazione.

12. Processo secondo le rivendicazioni 10-11, in cui
l'idrogeno viene alimentato nel letto fluido del
catalizzatore.

