



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

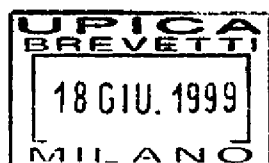
DOMANDA NUMERO	101999900767943
Data Deposito	18/06/1999
Data Pubblicazione	18/12/2000

Priorità	98/08.047
Nazione Priorità	FR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	G		

Titolo

PROCESSO DI SOLFORAZIONE DI CATALIZZATORI IN PRESENZA DI CARBONIO DI ZOLFO ELEMENTARE.



MI 99 A 001362

Inc.Nr. 02-14899

Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

"Processo di solforazione di catalizzatori in presenza di carbonio e di zolfo elementare"

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 di solforare il detto catalizzatore con una miscela contenente almeno una fonte di zolfo elementare e almeno una fonte di carbonio in atmosfera autogenerata o inerte.

L'invenzione riguarda anche i catalizzatori solforati ottenuti con il processo dell'invenzione.

L'invenzione riguarda anche l'utilizzazione dei catalizzatori in un processo di idroraffinazione o di idroconversione.

Descrizione del trovato

La presente invenzione riguarda un processo di solforazione

di un catalizzatore di idroraffinazione o di idroconversione supportato contenente 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), associato ad almeno una matrice porosa generalmente di tipo ossido amorfo o mal cristallizzato ed eventualmente almeno un setaccio molecolare zeolitico o non zeolitico ed eventualmente associato ad almeno un metallo del gruppo VIB ed eventualmente almeno un elemento del gruppo 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 un elemento del gruppo VIIA (gruppo 17). L'invenzione è caratterizzata dal fatto che il catalizzatore è solforato con una miscela contenente almeno una fonte di zolfo elementare ed almeno una fonte di carbonio in un'atmosfera autogenerata e/o inerte.

La presente invenzione riguarda anche i catalizzatori a base di solfuri ottenuti col processo di solforazione della presente invenzione.

La presente invenzione riguarda anche l'utilizzazione dei catalizzatori a base di solfuri come catalizzatori per

l'idroraffinazione e l'idrocracking di cariche idrocarburiche contenenti almeno un composto di tipo 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.

I solfuri dei metalli di transizione e delle terre rare trovano anche delle applicazioni come lubrificanti, pigmenti, elettrodi per batterie elettriche, materiali per rivelatori di zolfo, materiali aventi proprietà ottiche specifiche, additivi per materiali luminescenti e rivestimenti anticorrosione in atmosfere contenenti dello zolfo.

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

La sintesi dei solfuri dei metalli di transizioni 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 per reazione di un precursore appropriato sotto la forma di ossido misto dei metalli di transizione o delle terre rare impregnato con un composto di zolfo in fase in liquida e successivo 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 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 ed in particolare i tagli petroliferi solforati come benzina, cherosene, gasoli a cui si aggiunge eventualmente un composto dello zolfo, per esempio il dimetildisolfuro, è anch'essa ben nota all'esperto del ramo.

La sintesi di solfuri massicci può essere anche effettuata con la tecnica della coprecipitazione in mezzo basico di complessi solforati in soluzione contenente i due cationi. Questo metodo può essere attuato a pH controllato ed è chiamato 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.

Altri metodi sono stati proposti 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 0 440516A1 e US 5 279 801 descrivono da parte loro un processo di sintesi di composti solforati semplici dei metalli di transizione o delle 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 gli elementi del gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, del gruppo IVB, del gruppo VB, 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 quale il dimetildisolfuro sono così inefficaci per solforare tali solidi.

Gli importanti lavori di ricerca effettuati dalla richiedente per la preparazione dei catalizzatori a base di solfuri degli elementi dei gruppi IIIB, IVB, VB e di numerosi altri elementi della tabella periodica degli elementi, soli o in miscela, associati a una matrice, l'hanno condotta a scoprire che, sorprendentemente, facendo reagire contemporaneamente dello zolfo elementare e del carbonio 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 autogenerata o inerte, si ottiene un composto solfuro, amorfo o cristallizzato. Senza voler essere legati a qualsiasi teoria, sembra che la solforazione sia ottenuta mediante riduzione del composto precursore contenente il o gli elementi scelti 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 con il carbonio con simultanea solforazione dell'elemento

ridotto da parte dello zolfo e ciò fino a esaurimento del precursore contenente il o gli elementi scelti 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.

Il processo di solforazione secondo la presente invenzione comprende gli stadi seguenti:

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 fra il gruppo IIIB, ivi compresi i lantanidi e gli attinidi, il gruppo IVB, il gruppo VB, almeno una matrice porosa generalmente di tipo ossido amorfo o mal cristallizzato, eventualmente associata ad 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 almeno una fonte di zolfo elementare ed almeno una fonte di carbonio ed eventualmente dell'acqua;

b) si mantiene la miscela di reazione ottenuta dallo stadio a) ad una temperatura di riscaldamento superiore a 40°C ad una pressione superiore a 0,01 MPa in un reattore.

Il reattore può essere un reattore a camera chiusa. In questo caso il caricamento può essere effettuato all'aria libera e dopo chiusura e reazione la pressione esercitata sarà quella autogenerata dai gas prodotti dalle reazioni di riduzione e di solforazione. Il reattore può anche essere caricato in atmosfera di gas inerte.

Il reattore può essere eventualmente 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 di un gas inerte.

Si utilizza di preferenza un reattore a camera chiusa.

La solforazione del catalizzatore può essere inoltre effettuata ex-situ, per esempio in una zona esterna alla zona di utilizzazione del catalizzatore.

La fonte di zolfo è lo zolfo elementare nelle sue forme differenti, fiori di zolfo, zolfo in sospensione in mezzo acquoso o zolfo in sospensione in mezzo organico.

La fonte di carbonio può presentarsi sotto tutte le forme note all'esperto del ramo, per esempio grafite, coke di petrolio, coke di carbon fossile, carbonio amorfo, nerofumo, i carboni ottenuti per combustione parziale o per decomposizione o anche per deidrogenazione di composti vegetali o di composti animali o anche d'idrocarburi. La fonte di carbonio contiene generalmente dell'idrogeno ed 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 ed 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 reazione è effettuata alla pressione autogenerata o alla pressione di un gas inerte. La pressione autogenerata è quella dei prodotti di reazione come CO, CO₂, H₂O. Il gas inerte può contenere almeno uno dei composti seguenti, azoto, un gas raro come elio, neon, argon, kripton, xenon o il radon, acqua surriscaldata o anche una combinazione di almeno due di questi composti.

La presente invenzione riguarda anche i catalizzatori a base di solfuri ottenuti con il processo di solforazione della presente invenzione 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 gli elementi dei gruppi VIB e VIII;

- da 0 a 90%, di preferenza da 0,1 a 85% e in modo ancora più preferito da 0,1 a 80% di una zeolite;

- 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.

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 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 poliossometallati, gli alcossidi, 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 e esteri come i fosfati alcalini, fosfati d'ammonio, sono anch'essi adatti. Il fosforo può per esempio essere introdotto sotto forma di una miscela di

acido fosforico e di un composto organico basico contenente 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 dagli idrolisi di esteri come l'ortosilicato d'etile $\text{Si}(\text{OEt})_4$, i silani e polisilani, i silossani e polisilossani, i silicati di alogenuri come il fluosilicato di ammonio $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 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 realizzate 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 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 ugualmente possibile utilizzare dei composti idrolizzabili che possono liberare degli 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 ammonio.

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

La matrice minerale porosa abitualmente amorfa o mal cristallizzata è abitualmente scelta nel gruppo formato da allumina, silice, silice-allumina o una miscela di almeno due degli ossidi precedentemente citati. Si preferisce utilizzare delle matrici contenenti allumina, sotto tutte le sue forme note all'esperto, 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 nella preparazione della miscela della fonte di zolfo elementare e della fonte di carbonio 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 elemento del gruppo VIB ed eventualmente almeno un elemento del gruppo VIII, 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 modellatura 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 noto all'esperto del ramo. La matrice preformata è allora 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, o un sale contenente l'elemento scelto fra P, B e Si o l'anione

del gruppo VIIA. Per esempio l'impregnazione di Mo può essere facilitata per aggiunta di 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 dall'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, il gruppo VIB e il gruppo VIII, come pure il o gli elementi scelti nel gruppo formato da P, B e Si e il o gli elementi scelti tra gli anioni del gruppo VIIA, possono essere introdotti con una o più operazioni di scambio ionico sulla matrice scelta, con 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, dovrà essere effettuato ad una temperatura compresa tra 60 e 250°C uno stadio di essiccamento intermedio del catalizzatore.

La miscela delle polveri contenenti 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 effettuare 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 autogenerata. Si utilizza di preferenza un'autoclave in acciaio resistente alla corrosione da parte dei composti di 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, l'idrodearomatizzazione, l'idrodesolforazione, l'idrodemetallazione, l'idroisomerizzazione e l'idrocracking di cariche idrocarburiche contenenti composti aromatici e/o olefinici e/o naftenici e/o paraffinici, 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 nel processo di idrotrattamento e di idrocracking sono delle benzine, dei keroseni, dei gasoli, dei gasoli sotto vuoto, dei residui deasfaltati o no, oli paraffinici, 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 dell'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 importanti per il raffinatore sono l'attività in HDS, in HDN e la conversione. Gli obiettivi fissati debbono essere realizzati 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 avviene 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

Noi abbiamo 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 di boehmite in tavolette ultrafine o gel di allumina commercializzato sotto il nome SB3 dalla società Condéa Chemie GmbH. Questo gel è stato miscelato con 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 dagli orifizi cilindrici con un 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 attorno a 10 nm. L'analisi della

matrice per diffrazione dei raggi X rivela che questa è composta unicamente da allumina gamma cubica di bassa cristallinità.

Esempio 2

Preparazione di un catalizzatore di idrotrattamento Nb/allumina

Noi abbiamo aggiunto del niobio sul supporto di allumina estruso dell'esempio 1 mediante 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 niobio di 13,1% in peso.

Esempio 3

Preparazione di un catalizzatore di idrotrattamento CoNb/allumina

Noi abbiamo 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 4Preparazione di un catalizzatore di idrotrattamento
Ce/allumina

Noi abbiamo aggiunto del cerio al supporto di allumina estrusa dell'esempio 1 mediante 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 5Preparazione di un catalizzatore di idrotrattamento
CoCe/allumina

Noi abbiamo impregnato a secco il catalizzatore dell'esempio 4 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 6Solforazione S1 dei catalizzatori (conforme all'invenzione)

Si introducono 50 g di catalizzatore calcinato di fresco 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 e la quantità di polvere di carbonio (carbonio NORIT, 211, 660 m²/g di AUROS, rif. 4040250) corrispondente al 110% della quantità stechiometrica teorica basata sulla formazione di CoS, NbS₂, Ce₂S₄ a partire da CoO, Nb₂O₅, e CeO₂ rispettivamente a seconda del tipo di catalizzatore degli esempi da 2 a 5.

Si chiude successivamente l'autoclave e si riscalda a 400°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 in modo da proteggere il prodotto della reazione dell'ossidazione con l'ossigeno dell'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 e di polvere di carbonio utilizzate per la solforazione S1 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

Catalizza- tore	Quantità di zolfo (g/50g cata.)	Quantità di carbonio (g/50g cata.)	Tenore in S dopo sol- forazione (% in peso)	Tenore in C dopo sol- forazione (% in peso)	Tasso di solforazione (%)
Nb	3,78	0,98	5,90	1,7	100
CoNb	4,39	1,19	6,65	1,3	98
Ce	1,14	0,2	1,76	0,1	95
CoCe	1,63	0,37	2,47	0,3	94

Esempio 7

Solforazione S₂ 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 di miscela gassosa e si riscalda il catalizzatore ad una temperatura di 400°C per 10 ore. Questa solforazione, chiamata S₂, è correntemente

utilizzata in laboratorio e ancora talvolta ai nostri giorni su scala industriale.

Le quantità di zolfo fissate e le quantità di carbonio residue sui catalizzatori degli esempi da 2 a 5 solforati secondo questo metodo S2 sono riportate in tabella 2. Si constata in questa tabella che il metodo di solforazione S2 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, molto bassi. Ciò è attribuito al fatto che questi metalli sono supportati su allumina e interagiscono notevolmente con questa.

Tabella 2

Catalizzatore	Tenore in S dopo sol- forazione (% in peso)	Tenore in C dopo sol- forazione (% in peso)	Tasso di solforazione (%)
Nb	0,85	<0,05	14
CoNb	1,06	<0,05	16
Ce	0,2	<0,05	10
CoCe	0,7	<0,05	26

Esempio 8Solforazione S3 di catalizzatori (conforme all'invenzione)

Si impregnano 50 g di catalizzatore calcinato di fresco 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 e la quantità di polvere di carbonio (carbonio NORIT, 211, $660 \text{ m}^2/\text{g}$ di AUROS, rif. 4040250) corrispondente al 110% della quantità stechiometrica teorica 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 chiude successivamente l'autoclave e la si riscalda a 400°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 allo scopo di proteggere il prodotto della reazione dall'ossidazione con l'ossigeno dell'aria. Dopo apertura si recuperano i prodotti estrusi di colore nero che si conservano in gas inerte in fiala sigillata. Questa solforazione è chiamata S3.

Le quantità di zolfo elementare e di polvere di carbonio utilizzate per la solforazione S3 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 ugualmente riportate in tabella 3. Si constata in questa tabella che il metodo di solforazione S3 permette di ottenere un tasso di solforazione molto soddisfacente del metallo del gruppo VB, il niobio, e un tasso di solforazione medio del catalizzatore dell'esempio 5 contenente un metallo del gruppo degli antanidi, il cerio. Si osserverà anche che l'utilizzazione del solvente aromatico, il toluene, porta ad una maggiore quantità di carbonio sui catalizzatori solforati.

Tabella 3

Catalizzatore	Quantità di zolfo (g/50g cata.)	Quantità di carbonio (g/50g cata.)	Tenore in S dopo solforazione (% in peso)	Tenore in C dopo solforazione (% in peso)	Tasso di solforazione (%)
Nb	3,78	0,98	5,9	3,7	100
CoNb	4,39	1,42	6,75	3,5	100
Ce	1,14	0,2	1,2	4,2	65
CoCe	1,63	0,66	1,9	3,3	72

Esempio 9Prove in HDS di gasolio dei catalizzatori

I catalizzatori degli esempi da 2 a 5 sono stati solforati secondo i tre metodi S1, S2 e S3 degli esempi 6, 7 e 8 e sono stati confrontati in una prova di idrodesolforazione di gasolio.

Le principali caratteristiche 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% in peso
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 S1, S2 e S3 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 definita precedentemente a cui è stato aggiunto 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 alla temperatura della prova, 340°C, e la carica pura è iniettata. Questo metodo di solforazione è chiamato S0.

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

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

Per confrontare le attività dei catalizzatori Nb, in tabella 4 si pone l'attività del catalizzatore

monometallico Nb/allumina solforato con il metodo S0 uguale a 1.

Tabella 4

Attività dei catalizzatori Nb/allumina in
idrodesolforazione di gasolio

Attività relativa del catalizzatore		
Solforazione	Nb	CoNb
S0	1	1,5
S1	3,25	8
S2	1,05	1,5
S3	2,72	7,2

Per confrontare le attività dei catalizzatori Ce, in tabella 5 si pone che l'attività del catalizzatore monometallico Ce/allumina solforato col metodo S0 è uguale a 1.

Tabella 5

Attività dei catalizzatori Ce/allumina
in idrosolforazione di gasolio

Attività relativa del catalizzatore		
Solforazione	Ce	CoCe
S0	1	1,3
S1	2,25	4,15
S2	0,95	1,05
S3	1,93	2,86

Nelle tabella 4 e 5 si constata che le prestazioni dei catalizzatori solforati con la miscela di polvere di zolfo elementare e di polvere di carbonio S1 danno dei risultati di attività migliori dei catalizzatori solforati con la miscela di gasolio e di DMDS (S0) o solforati con H_2S in fase gassosa (S2). I catalizzatori solforati col metodo S3, cioè con la sospensione di zolfo elementare in toluene danno anch'essi una prestazione migliore di S0 o S2. Questo effetto potrebbe essere dovuto ad una migliore dispersione della fase solfuro formata grazie alla presenza dall'inizio della solforazione della polvere di carbonio che svolge un ruolo di riducente blando in confronto all'idrogeno abitualmente utilizzato come nei metodi di solforazione S0

e S2. Il processo di solforazione della presente invenzione permette quindi di ottenere dei catalizzatori solforati con proprietà catalitiche migliorate. Si osserverà anche che i catalizzatori metallici vedono migliorata la loro attività per effetto della presenza dell'elemento del gruppo VIII. Il metodo di solforazione dell'invenzione permette quindi di ottenere ugualmente delle fasi costituite da solfuri multimetallici supportati 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 di solforare il detto catalizzatore con una miscela contenente almeno una fonte di zolfo elementare e almeno una fonte di carbonio in un'atmosfera autogenerata o inerte.
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 o zolfo in sospensione in mezzo organico.
3. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 2, in cui la fonte di carbonio è del carbonio solido come grafite, carbonio amorfo, nerofumo, i carboni ottenuti per

e S2. Il processo di solforazione della presente invenzione permette quindi di ottenere dei catalizzatori solforati con proprietà catalitiche migliorate. Si osserverà anche che i catalizzatori metallici vedono migliorata la loro attività per effetto della presenza dell'elemento del gruppo VIII. Il metodo di solforazione dell'invenzione permette quindi di ottenere ugualmente delle fasi costituite da solfuri multimetallici supportati 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 di solforare il detto catalizzatore con una miscela contenente almeno una fonte di zolfo elementare e almeno una fonte di carbonio in un'atmosfera autogenerata o inerte.
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 o zolfo in sospensione in mezzo organico.
3. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 2, in cui la fonte di carbonio è del carbonio solido come grafite, carbonio amorfo, nerofumo, i carboni ottenuti per

combustione parziale o decomposizione di composti vegetali o di composti animali o anche d'idrocarburi con un rapporto atomico idrogeno/carbonio inferiore a 2.

4. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui il catalizzatore contiene inoltre almeno un metallo scelto tra i metalli del gruppo VIB e del gruppo VIII.

5. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui il catalizzatore contiene inoltre almeno un setaccio molecolare zeolitico o non zeolitico.

6. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 5, in cui il catalizzatore contiene inoltre almeno un elemento scelto nel gruppo P, B, Si.

7. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui il catalizzatore contiene inoltre almeno una fonte di anioni del gruppo VIIA.

8. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 7, 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 ed almeno una fonte di carbonio ed eventualmente dell'acqua;

b) si mantiene la miscela di reazione dello stadio a) ad una temperatura di riscaldamento superiore a 40°C ad una pressione superiore a 0,01 MPa in un reattore.

9. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 8, in cui si procede alla solforazione della miscela di reazione ad una temperatura compresa tra 60 e 700°C alla pressione autogenerata.

10. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 9, in cui la zona di reazione è a camera chiusa con una pressione autogenerata dai gas prodotti dalle reazioni di riduzione e di solforazione.

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

12. Processo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 11, in cui la pressione autogenerata è prodotta dai prodotti di reazione quali CO, CO₂, H₂O.

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 rara 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 e 250°C tra ciascuna impregnazione.

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

16. Utilizzazione dei composti solfuri secondo la rivendicazione 15 o ottenuti secondo il processo descritto in una 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

