



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 911**

51 Int. Cl.:
B01J 38/52 (2006.01)

B01J 29/74 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03777547 .5**

96 Fecha de presentación : **07.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1558389**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **Catalizador para el aumento del rendimiento del isomerato de parafina por pretratamiento con un oxigenato.**

30 Prioridad: **08.10.2002 US 416867 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2011

73 Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East P.O. Box 900
Annandale New Jersey 08801-0900, US

72 Inventor/es: **Cody, Ian, A.;**
Murphy, William, J. y
Hantzer, Sylvain, S.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 359 911 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Catalizador para el aumento del rendimiento del isomerato de parafina por pretratamiento con un oxigenato.

CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un catalizador para un procedimiento de desparafinado. Más particularmente, un catalizador de desparafinado se prepara por tratamiento con un oxigenato. El catalizador se puede usar en el desparafinado de fracciones de aceites lubricantes que contienen hidrocarburos parafínicos para mejorar el rendimiento y calidad del isomerato.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Históricamente, los aceites base lubricantes se prepararon mediante un procedimiento de extracción con disolventes en el que se extrae con disolventes un corte de una unidad de destilación a vacío para producir un refinado rico en parafinas y un extracto rico en aromáticos. El refinado se desparafinó entonces con disolventes para atender a aspectos de calidad de los aceites base tales como el punto de vertido. La capacidad del procedimiento de desparafinado con disolventes para satisfacer las crecientes exigencias puestas sobre la calidad de los aceites base es limitada, puesto que las mejoras en las propiedades tales como el punto de vertido se daban a expensas del rendimiento de los
15 aceites base. El procedimiento de desparafinado con disolventes se diseña para separar la parafina del aceite base, eliminando de ese modo de la alimentación parafínica los componentes con VI más elevado. De este modo, a fin de lograr el punto de vertido diana, se eliminan los componentes con VI elevado, reduciendo de ese modo el rendimiento.

20 Un método alternativo para preparar aceites lubricantes base es el desparafinado catalítico. El desparafinado catalítico se puede lograr mediante dos mecanismos de desparafinado: el hidrocrqueo o la hidroisomerización. Los catalizadores del desparafinado que funcionan mediante hidrocrqueo generalmente dan como resultado rendimientos de aceites base que son comparables a o menores que el desparafinado con disolventes. Los catalizadores de desparafinado con una función de isomerización pueden convertir la parafina en la alimentación en isomerato, aumentando el rendimiento y el VI con respecto al desparafinado con disolventes para el mismo punto de vertido diana. Los catalizadores de desparafinado que funcionan mediante hidroisomerización toman parafinas cerosas de cadena larga y las isome-
25 rizan en especies de cadena ramificada que tienen propiedades de baja temperatura y volatilidad deseables. En las condiciones de funcionamiento actuales, no se espera que un catalizador de desparafinado funcione exclusivamente por uno de los modos de desparafinado.

30 Los catalizadores de desparafinado con una función de hidroisomerización generalmente no toleran contaminantes heteroatómicos, y emplean típicamente una etapa de hidrotatamiento antes del desparafinado, a fin de eliminar contaminantes heteroatómicos de la alimentación, puesto que tales contaminantes dan como resultado una desactivación acelerada del catalizador.

El documento US 4431519 describe destilados de desparafinado que se ponen en contacto con oxigenato sobre zeolitas en condiciones de craqueo o hidrocrqueo. Los documentos WO01/07538 A, WO01/64339 A y WO 96/03359 describen el tratamiento de alimentaciones de Fischer-Tropsch.

35 Aunque los catalizadores de desparafinado con una función de isomerización son bien conocidos en la técnica, todavía existe la necesidad de catalizadores que den como resultado mejores rendimientos y calidades de producto minimizando el hidrocrqueo.

SUMARIO DE LA INVENCION

40 Se ha descubierto que el comportamiento de los catalizadores de desparafinado se puede mejorar por adición de oxigenatos. En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para activar selectivamente un catalizador de desparafinado para el desparafinado catalítico de una alimentación de hidrocarburo parafínico, teniendo el catalizador al menos un metal del Grupo 9 ó 10 como componente metálico de la hidrogenación, procedimiento el cual comprende: poner en contacto el catalizador de desparafinado con una alimentación portadora que contiene al
45 menos 100 wppm, medido como oxígeno, de al menos un oxigenato, a una temperatura de 20 a 400°C y una presión de hidrógeno de 101 a 20786 kPa, alimentación portadora la cual se convierte en un isomerato a partir del desparafinado catalítico.

50 El catalizador para el desparafinado catalítico de alimentaciones que contienen parafina se activa selectivamente mediante tratamiento con un oxigenato, y el catalizador de desparafinado selectivamente activado, cuando se usa en un procedimiento de desparafinado, da como resultado un producto con al menos una de las propiedades de rendimiento, viscosidad, baja temperatura y VI mejoradas, en comparación con un catalizador no activado.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

La Figura es una gráfica que muestra una comparación del efecto del tratamiento con oxigenato frente a la falta de oxigenato en una parafina residual hidrotatada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN**Alimentaciones**

5 La alimentación usada en el procedimiento de la invención son alimentaciones que contienen parafina, que
 10 hierven en el intervalo de los aceites lubricantes, que tienen típicamente un punto de destilación 10% mayor que 650°F
 (343°C), medido mediante ASTM D 86 o ASTM 2887, y derivan de fuentes minerales o sintéticas. El contenido de para-
 fina de la alimentación es preferiblemente al menos 15% en peso, basado en la alimentación, y puede alcanzar hasta
 15 100% en peso de parafina. El contenido de parafina de una alimentación se puede determinar mediante espectroscopía
 de resonancia magnética nuclear (ASTM D5292), mediante métodos ndM correlativos (ASTM D3238) o por medios
 disolventes (ASTM D3235). Las alimentaciones de parafina pueden derivar de un número de fuentes, tales como aceites
 20 derivados de procedimientos del refinado con disolventes, tales como refinados, aceites parcialmente desparafinados
 con disolventes, aceites desasfaltados, destilados, gasóleos de vacío, gasóleos de coquizador, ceras residuales y acei-
 tes de desaceitado de parafinas y ceras de Fischer-Tropsch. Las alimentaciones preferidas son ceras residuales y ceras
 de Fischer-Tropsch. Las ceras residuales derivan típicamente de alimentaciones de hidrocarburos mediante el despara-
 finado con disolventes o con propano. Las ceras residuales contienen algo de aceite residual, y están típicamente des-
 25 aceitadas. Los aceites de desaceitado de parafinas derivan de ceras residuales desaceitadas. Las ceras de Fischer-
 Tropsch se preparan mediante el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch, tal como el basado en catalizadores que
 contienen hierro, así como otros catalizadores de sulfuros de metales de los Grupos 8, 9 ó 10, para uso en la hidrogenación
 de monóxido de carbono.

20 Las alimentaciones pueden tener contenidos elevados de contaminantes que contienen nitrógeno y azufre.
 Las alimentaciones a base de minerales pueden contener de 0 hasta 0,2% en peso de nitrógeno, basado en la alimen-
 tación, y de 0 hasta 3,0% en peso de azufre, basado en la alimentación, y se pueden procesar en el presente procedi-
 miento. El contenido mínimo de azufre de las alimentaciones sintéticas a base de ceras de Fischer-Tropsch preparadas
 usando catalizadores a base de hierro o de otros sulfuros metálicos de los Grupos 8, 9 ó 10, es 0,5 ppmw, basado en la
 25 alimentación. Las alimentaciones que tienen un contenido elevado de parafina tienen típicamente índices de viscosidad
 elevados, de hasta 200 o más. Los contenidos de azufre y nitrógeno se pueden medir mediante los métodos estándar
 de ASTM D5453 y D4629, respectivamente.

Hidroprocesamiento de las alimentaciones

30 Las alimentaciones que tienen contenidos elevados de contaminantes que contienen nitrógeno y azufre se
 hidroprocesan preferiblemente antes del desparafinado. El hidroprocesamiento puede ser mediante hidrot ratamiento o
 hidro craqueo.

35 Para el hidrot ratamiento, los catalizadores son aquellos eficaces para el hidrot ratamiento, tales como catali-
 zadores que contienen metales del Grupo 6 (basado en el formato de la Tabla Periódica de la IUPAC que tiene Grupos
 de 1 a 18), metales de los Grupos 8-10, y sus mezclas. Los metales preferidos incluyen níquel, volframio, molibdeno,
 cobalto y sus mezclas. Estos metales o mezclas de metales están presentes típicamente como óxidos o sulfuros sobre
 40 soportes de óxidos metálicos refractarios. La mezcla de metales también puede estar presente como catalizadores
 metálicos desordenados, en los que la cantidad de metal es 30% en peso o mayor, basado en el catalizador. Los sopor-
 tes de óxidos metálicos adecuados incluyen óxidos tales como sílice, alúmina, sílice-alúminas o titania, preferiblemente
 alúmina. Las alúminas preferidas son alúminas porosas tales como gamma o eta. La cantidad de metales, ya sea indivi-
 dualmente o en mezclas, oscila desde alrededor de 0,5 hasta 35% en peso, basado en el catalizador. En el caso de
 45 mezclas preferidas de metales de los Grupos 9-10 con metales del Grupo 6, los metales de los Grupos 9-10 están pre-
 sentes en cantidades de 0,5 a 5% en peso, basado en el catalizador, y los metales del Grupo 6 están presentes en
 cantidades de 5 a 30% en peso. Las cantidades de metales se pueden medir mediante espectroscopía de absorción
 atómica, espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente, u otros métodos especificados por
 ASTM para metales individuales.

45 Para el hidro craqueo, el catalizador puede ser cualquier catalizador usado para el hidro craqueo. Tales catali-
 zadores emplean típicamente una zeolita ácida de tamaño grande de poros dentro del material soporte poroso, con una
 función de hidrogenación/deshidrogenación metálica. La funcionalidad ácida en el catalizador de hidro craqueo se pro-
 porciona mediante un material amorfo, de grandes poros, tal como alúmina, sílice-alúmina o sílice, o mediante un mate-
 50 rial cristalino de tamaño grande de poros, preferiblemente una zeolita de aluminosilicato de tamaño grande de poros, tal
 como zeolita X, Y, ZSM-3, ZSM-18, ZSM-20 o zeolita beta. Las zeolitas se pueden usar en diversas formas catiónicas y
 en otras formas, preferiblemente formas de mayor estabilidad a fin de resistir la degradación y pérdida consiguiente de
 la funcionalidad ácida bajo la influencia de las condiciones hidrotérmicas encontradas durante el hidro craqueo. De este
 modo, se prefieren formas de estabilidad potenciada tales como las zeolitas de grandes poros intercambiadas con tier-
 55 rras raras, por ejemplo REX y REY, así como la denominada zeolita ultraestable Y (USY) y zeolitas con alto contenido
 de sílice tales como Y desaluminizada o mordenita desaluminizada. Los catalizadores de hidrot ratamiento y de hidro-
 craqueo están comercialmente disponibles de fabricantes de catalizadores.

Los catalizadores de hidroprocesamiento pueden incluir un aglutinante tal como sílice, sílice/alúmina o alúmi-
 na, u otros óxidos metálicos, por ejemplo magnesia, titania, y la relación de aglutinante a zeolita variará típicamente de

10:90 a 90:10, más habitualmente de 30:70 a 70:30 (en peso).

Las condiciones de hidrotreamiento incluyen temperaturas de 150 a 400°C, preferiblemente 200 a 350°C, una presión parcial de hidrógeno de 1480 a 29786 kPa (200 a 3000 psig), preferiblemente 2859 a 13891 kPa (400 a 2000 psig), una velocidad espacial de 0,1 a 10 LHSV, preferiblemente 0,1 a 5 LHSV, y una relación de hidrógeno a alimentación de 89 a 1780 m³/m³ (500 a 10000 scf/B), preferiblemente 178 a 890 m³/m³.

Las condiciones de hidrocrqueo incluyen temperaturas de 300 a 480°C, preferiblemente 315 a 425°C, una presión parcial de hidrógeno de 6996 a 20786 kPa (1000 a 3000 psig), preferiblemente 10443 a 17338 kPa (1500 a 2500 psig), una velocidad espacial de 0,1 a 10 LHSV, preferiblemente 0,1 a 5 LHSV, y una relación de hidrógeno a alimentación de 178 a 1780 m³/m³ (1000 a 10000 scf/B), preferiblemente 356 a 1780 m³/m³ (2000 a 10.000 Scf/B).

El hidrotreamiento o hidrocrqueo convierte los contaminantes que contienen azufre y nitrógeno en especies gaseosas tales como sulfuro de hidrógeno y amoníaco. Puesto que los contaminantes que contienen nitrógeno son típicamente los más indeseables desde el punto de vista del mantenimiento de la actividad del catalizador de desparafinado, las condiciones son tales para reducir las especies que contienen nitrógeno hasta niveles aceptables con respecto al mantenimiento de la actividad catalítica. Las condiciones de hidroprocesamiento que son suficientes para reducir la concentración de contaminantes que contienen nitrógeno hasta niveles aceptables reducirán las especies que contienen oxígeno hasta esencialmente cero.

Los contaminantes gaseosos que contienen azufre y nitrógeno, tales como sulfuro de hidrógeno y amoníaco, se separan preferiblemente de la alimentación hidroprocesada antes del desparafinado mediante el lavado u otras técnicas de separación bien conocidas en la técnica para separar gases de líquidos.

Selectividad del desparafinado

El presente procedimiento para el desparafinado catalítico de alimentaciones parafínicas utiliza un catalizador que se ha activado poniendo en contacto el catalizador con un oxígeno. Un catalizador de desparafinado preferido es aquel cuyo modo de desparafinar es isomerizando moléculas de parafina en isomeratos con puntos de ebullición en el intervalo de lubricante.

El catalizador de desparafinado puede ser cristalino o amorfo. Los materiales cristalinos son tamices moleculares que contienen al menos un canal de 10 ó 12 anillos, y pueden estar basados en aluminosilicatos (zeolitas), o pueden estar basados en aluminofosfatos. Las zeolitas usadas para el tratamiento con el oxígeno pueden contener al menos un canal de 10 ó 12 anillos. Los ejemplos de tales zeolitas incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, ferrierita, EU-1, NU-87, ITQ-13 y MCM-71. Los ejemplos de aluminofosfatos que contienen al menos un canal de 10 anillos incluyen ECR-42, SAPO-11 y SAPO-41. Los ejemplos de tamices moleculares que contienen canales de 12 anillos incluyen zeolita beta, ZSM-12, MCM-68, SAPO-5, SAPO-31, MAPO-36, ZSM-18, mordenita, faujasita y ofretita. Se debería observar que un catalizador de desparafinado tal como ZSM-5 puede tener propiedades de desparafinado alteradas ajustando las propiedades del catalizador, tales como acidez, dispersión del metal y tamaño de las partículas del catalizador, como se señala en la patente US n° 6.294.077. Los tamices moleculares se describen en las patentes US números 5.246.566, 5.282.958, 4.975.177, 4.397.827, 4.585.747, 5.075.269, 6.303.534 y 4.440.871. MCM-68 se describe en la patente US n° 6.310.265. MCM-71 e ITQ-13 se describen en las Solicitudes PCT publicadas WO 0242207 y WO 0078677. Los catalizadores preferidos incluyen ZSM-48, ZSM-22 y ZSM-23. Se prefiere especialmente ZSM-48. Como se usa aquí, ZSM-48 incluye EU-2, EU-11 y ZBM-30, que son estructuralmente equivalentes a ZSM-48. Los tamices moleculares están preferiblemente en la forma hidrogenada. La reducción se puede producir in situ durante la propia etapa de desparafinado, o se puede producir ex situ en otra vasija.

Los catalizadores de desparafinado amorfos incluyen alúmina, alúmina fluorada, sílice-alúmina, sílice-alúmina fluorada y sílice-alúmina dopada con metales del Grupo 3. Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en las patentes US n° 4.900.707 y 6.383.366.

Los catalizadores de desparafinado son bifuncionales, es decir, se cargan con un componente de hidrogenación metálico, que es al menos un metal noble del Grupo 9-10. Se prefieren especialmente los metales nobles de los Grupos 9-10 tales como Pt, Pd o sus mezclas (basado en el formato de la Tabla Periódica de la IUPAC que tiene Grupos de 1 a 18). Estos metales se cargan en una cantidad de 0,1 a 30% en peso, basado en el catalizador. Los métodos de preparación del catalizador y de la carga del metal se describen, por ejemplo, en la patente US n° 6.294.077, e incluyen, por ejemplo, intercambio iónico e impregnación usando sales metálicas que se pueden descomponer. Las técnicas de dispersión metálica y el control del tamaño de las partículas del catalizador se describen en la patente US n° 5.282.958. Se prefieren los catalizadores con un tamaño pequeño de partículas y metal bien disperso.

Los tamices moleculares están compuestos típicamente con materiales aglutinantes que son resistentes a temperaturas elevadas, y se pueden emplear en condiciones de desparafinado para formar un catalizador de desparafinado acabado, o pueden estar libres de aglutinantes (autounidos). Los materiales aglutinantes son habitualmente óxidos inorgánicos tales como sílice, alúmina, sílice-alúminas, combinaciones binarias de sílices con otros óxidos metálicos tales como titanía, magnesia, toria, zirconia, y similares, y combinaciones terciarias de estos óxidos, tales como sílice-alúmina-toria y sílice-alúmina-magnesia. La cantidad de tamiz molecular en el catalizador de desparafinado acabado es

de 10 a 100, preferiblemente 35 a 100% en peso, basado en el catalizador. Tales catalizadores se forman mediante métodos tales como secado por pulverización, extrusión y similares. El catalizador de desparafinado se puede usar en forma sulfurada o no sulfurada, y preferiblemente está en forma sulfurada.

5 Las condiciones de desparafinado incluyen temperaturas de 250 – 400°C, preferiblemente 275 a 350°C, presiones de 791 a 20786 kPa (100 a 3000 psig), preferiblemente 1480 a 17339 kPa (200 a 2500 psig), velocidades espaciales horarias del líquido de 0,1 a 10 h⁻¹, preferiblemente 0,1 a 5 h⁻¹, y velocidades de gas de tratamiento de hidrógeno de 45 a 1780 m³/m³ (250 a 10000 scf/B), preferiblemente 89 a 890 m³/m³ (500 a 5000 scf/B).

10 Los oxigenatos usados para activar selectivamente el catalizador de desparafinado son compuestos orgánicos que contienen oxígeno (organo-oxigenatos), que forman agua en condiciones de hidrodesparafinado. Los oxigenatos incluyen ácidos carboxílicos, alcoholes, incluyendo polioles, ésteres, aldehídos, éteres, cetonas, y sus mezclas, o un oxigenato inorgánico que es agua. Los oxigenatos preferidos son alcoholes, ésteres, éteres y ácidos carboxílicos, especialmente alcoholes. Los restos orgánicos contienen al menos 1 átomo de carbono, y pueden alcanzar hasta oxígeno contenido en alimentaciones de hidrocarburos oxidadas en el intervalo de ebullición del lubricante (343°C + según se mide mediante ASTM D 86 o ASTM 2887).

15 La alimentación usada para activar selectivamente (selectivar) el catalizador contiene al menos 100 wppm, medido como oxígeno, de al menos un oxigenato, preferiblemente al menos 400 wppm, medido como oxígeno, de al menos un oxigenato. Si se desea, se pueden usar cantidades de oxigenatos mayores que 10.000 wppm, puesto que tales cantidades no afectarán de forma adversa a los procedimientos o productos del desparafinado. El contenido total de oxígeno de un oxigenato se puede medir por métodos instrumentales tales como análisis de activación por neutrones, que se puede combinar con resonancia magnética nuclear de protón de alta resolución, cromatografía de gases con detector de ionización de llama de oxígeno, cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), o espectrometría de infrarrojos con transformada de Fourier. El análisis de activación por neutrones se prefiere para concentraciones bajas de oxigenatos. Los contenidos de oxigenato de las alimentaciones (como oxigenato) se pueden determinar mediante resonancia magnética nuclear de protón o mediante GC-MS.

25 Se han propuesto diversos métodos para medir la selectividad de los catalizadores de desparafinado. En un método descrito en J. Catalysis, 1984, 86, 24-31, se desparafina catalíticamente una alimentación sobre la zeolita cuya selectividad se determina a diversas severidades de reacción, para lograr diferentes puntos de vertido del producto. La conversión requerida para lograr un grado dado de desparafinado se puede comparar entonces con un catalizador de referencia, tal como ZSM-5, para determinar la selectividad relativa. En la patente US nº 5.282.958, la selectividad se mide, para un tamiz molecular dado que tiene un tamaño definido de cristalito y un diámetro de poros, midiendo la isomerización de n-hexadecano bajo un conjunto dado de condiciones de ensayo.

30 En la presente invención, la selectividad para un catalizador dado se define como la cantidad fraccionada de isomerato de intervalo de ebullición de lubricante formado en el punto de vertido diana a partir del componente parafínico de la alimentación. La mejora en la selectividad como resultado del tratamiento con el oxigenato para un catalizador de desparafinado dado es isomerizar al menos 4% relativo más del componente parafínico en el isomerato de intervalo de ebullición de lubricante en el punto de vertido diana, preferiblemente más de 6% relativo, más preferiblemente al menos 10% relativo.

40 La mejora de la selectividad para cualquier catalizador de desparafinado dado se puede calcular según se ilustra en el ejemplo hipotético dado en la siguiente tabla que muestra la mejora del rendimiento del isomerato a un punto de vertido equivalente para el desparafinado de una alimentación parafínica. Catalizador A y Catalizador B (que es el Catalizador A tratado con oxigenato). El rendimiento para el ejemplo se obtiene ajustando, si es necesario, las condiciones de desparafinado de temperatura y velocidad espacial para lograr un punto de vertido equivalente.

	Catalizador A (no tratado)	Catalizador B (tratado con oxigenato)
Contenido de parafina de la alimentación	90,0%	90,0%
Rendimiento de isomerato en el punto de vertido diana	61,0% en peso	72,0% en peso
Selectividad del isomerato	56,7*	68,9*
Mejora de la selectividad		1,215**
% Relativo de mejora de la selectividad		21,5%***

* Cálculo: $[61,0 - (100 - 90)]/90 = 56,7$ $[72,0 - (100 - 90)]/90 = 68,9$

** $68,9/56,7 = 1,215$; sin mejora es $56,7/56,7 = 1,0$

*** $(1,215 - 1,000) \times 100 = 21,5\%$

Para cualquier catalizador dado, el rendimiento del isomerato debería de mejorar al incrementar el contenido parafínico de la alimentación. De este modo, se prefieren alimentaciones con mayores contenidos de parafina, por ejemplo mayores que 40% en peso, basado en la alimentación.

Hidroacabado

Tras la etapa de desparafinado, se prefiere hidroacabar el producto que resulta del desparafinado, a fin de ajustar las calidades del producto a las especificaciones deseadas. El hidroacabado es una forma de hidrotratamiento suave dirigida a saturar cualesquiera olefinas del intervalo de lubricante y aromáticos residuales, así como para eliminar cualesquiera heteroátomos que queden y cuerpos coloreados. El hidroacabado tras el desparafinado se lleva a cabo habitualmente en cascada con la etapa de desparafinado. Generalmente, el hidroacabado se llevará a cabo a temperaturas de 150°C a 350°C, preferiblemente 180°C a 250°C. Las presiones totales son típicamente de 2859 a 20786 kPa (400 a 3000 psig). La velocidad espacial horaria del líquido es típicamente de 0,1 a 5 LHSV (h^{-1}), preferiblemente 0,5 a 3 h^{-1} , y las velocidades de gas de tratamiento de hidrógeno de 44,5 a 1780 m^3/m^3 (250 a 10000 scf/B).

Los catalizadores de hidroacabado son aquellos que contienen metales del Grupo 6 (basado en el formato de la Tabla Periódica de la IUPAC que tiene Grupos de 1 a 18), metales de los Grupos 8-10, y sus mezclas. Los metales preferidos incluyen al menos un metal noble que tiene una fuerte función de hidrogenación, especialmente platino, paladio y sus mezclas. La mezcla de metales también puede estar presente como catalizadores metálicos desordenados, en la que la cantidad de metal es 30% en peso o mayor, basado en el catalizador. Los soportes de óxidos metálicos adecuados incluyen óxidos poco ácidos tales como sílice, alúmina, sílice-alúminas o titanía, preferiblemente alúmina. Los catalizadores de hidroacabado preferidos para la saturación de aromáticos comprenderán al menos un metal que tenga una función de hidrogenación relativamente fuerte, sobre un soporte poroso. Los materiales soporte típicos incluyen materiales de óxidos amorfos o cristalinos tales como alúmina, sílice, y sílice-alúmina. El contenido metálico del catalizador es a menudo tan elevado como 20 por ciento en peso para metales no nobles. Los metales nobles están presentes habitualmente en cantidades no mayores que 1% en peso. Un catalizador de hidroacabado preferido contiene MCM-41, cuya preparación y uso para hidrogenación se describe en las patentes US n^{os} 5.098.684, 5.227.353, 5.573.657 y 5.264.641.

El control de los parámetros de la reacción de la etapa de hidroacabado ofrece una forma útil de variar la estabilidad de los productos. El catalizador de hidroacabado, junto con temperaturas de 150-350°C (446°-572°F), minimizará los aromáticos. También proporcionarán productos que tienen buena estabilidad oxidativa, estabilidad a la luz UV, y estabilidad térmica. La velocidad espacial en el dispositivo de hidroacabado también ofrece un potencial para el control de la saturación de los aromáticos, efectuando las menores velocidades espaciales la mayor saturación de aromáticos.

Preparación del catalizador y descripción del procedimiento

Puesto que las alimentaciones de hidrocarburos normales derivadas de petróleo contienen cantidades de azufre y nitrógeno que son perjudiciales para los catalizadores de desparafinado, se prefiere que tales alimentaciones sean hidrotratadas y/o hidrocraqueadas antes del desparafinado. De este modo, las alimentaciones para el presente procedimiento de desparafinado catalítico que contienen niveles inaceptables de contaminantes de azufre y nitrógeno se hidroprocesan preferiblemente y se lavan subsiguientemente para eliminar contaminantes gaseosos que contienen azufre y nitrógeno, tales como sulfuro de hidrógeno y amoníaco. Si el hidrocraqueo es el modo de hidroprocesamiento, el producto hidrocraqueado se puede lavar y/o fraccionar para aislar cortes específicos para el desparafinado. Las ali-

mentaciones hidroprocesadas se envían entonces a la etapa de desparafinado.

Los catalizadores usados en la etapa de desparafinado catalítico se adquieren habitualmente de un fabricante de catalizadores. El usuario tiene la opción de cargar con metal el catalizador, o adquirir el catalizador en forma cargada con metal. Como se señala previamente, la carga de metal se puede lograr impregnando el catalizador de desparafinado con una sal metálica que se puede descomponer, tal como una sal de amina, por ejemplo un complejo tetramínico de platino, seguido de calentamiento. El azufrado se puede lograr tratando el catalizador cargado con metal con una mezcla sulfurante tal como hidrógeno/sulfuro de hidrógeno u otro agente sulfurante, o poniendo en contacto el catalizador con hidrógeno y una alimentación a la que se le ha añadido una pequeña cantidad de un agente sulfurante, o usando una alimentación que contiene compuestos de azufre orgánicos.

El catalizador de desparafinado se activa selectivamente antes del uso en el procedimiento de desparafinado, activación la cual puede ser separada del propio procedimiento de desparafinado. En este caso, el catalizador de desparafinado se calienta a una temperatura de 120 a 400°C y una presión de hidrógeno de 101 a 20786 kPa (0 a 3000 psig) en presencia de una alimentación que contiene al menos 100 wppm, medido como oxígeno, de al menos un oxigenato. La alimentación portadora es el producto que resulta del presente procedimiento de desparafinado catalítico. Como se señala previamente, el catalizador de desparafinado se puede usar en forma sulfurada o no sulfurada, y se puede reducir.

La preparación del catalizador y el desparafinado subsiguiente se pueden lograr en un único reactor, o en reactores separados. En una realización preferida, se coloca un catalizador de desparafinado ZSM-48 cargado con un metal noble en un reactor, y se añade al reactor hidrógeno y una alimentación portadora que contiene un agente sulfurante. Se prefiere que la alimentación portadora sea similar a un corte de aceite base esperado como producto final, por ejemplo un aceite 100N. El catalizador se reduce, se sulfura, o tanto se reduce como se sulfura. El catalizador reducido y/o sulfurado se puede activar entonces selectivamente poniéndolo en contacto con un soporte que contiene al menos un oxigenato. El soporte puede ser la alimentación a desparafinar, o alguna otra alimentación de hidrocarburo, tal como el soporte usado para sulfurar el catalizador.

Una vez que el catalizador se ha activado selectivamente con el oxigenato u oxigenatos, la alimentación a desparafinar se añade al reactor y tiene lugar el desparafinado en condiciones definidas anteriormente. Se puede añadir otro tratamiento con oxigenato según se necesite, para mantener la actividad catalítica.

El producto procedente del desparafinado catalítico se puede enviar al hidroacabado en un reactor separado, sin que haya ningún desacoplamiento. Se prefiere la cascada directa desde el desparafinador al hidroacabador, evitando así el gasto implicado en una etapa de lavado adicional. El hidroacabado se realiza en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidroacabado. Las condiciones de reacción de hidroacabado se señalan aquí anteriormente. El hidroacabado es útil para eliminar cuerpos coloreados, potenciar la estabilidad y mejorar las propiedades toxicológicas.

El producto hidroacabado se fracciona entonces para aislar productos lubricantes deseados. Los cortes individuales de productos lubricantes son atractivos como aceites base para satisfacer los requisitos del Grupo II y Grupo III. Estas clasificaciones en Grupos son las usadas por el American Petroleum Institute (API). Los aceites base del Grupo II del API tienen un contenido de saturados de 90% en peso o mayor, un contenido de azufre no mayor que 0,03% en peso, y un VI mayor que 80 pero menor que 120. Los aceites base del Grupo III del API tienen los mismos requisitos que los aceites base del Grupo II, excepto que el VI es mayor que 120.

Los siguientes ejemplos no limitantes servirán para ilustrar la invención objeto.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra los créditos de los isomeratos de ceras residuales sostenidos por la selectivación del catalizador ZSM-48 usando una alimentación que contiene oxigenato. La selectivación se llevó a cabo en 0,6% en peso de Pt/ZSM-48 seco y reducido unido con 35% en peso de alúmina. El catalizador de ZSM-48 comercial de referencia, 0,6% en peso de Pt/ZSM-48/35% en peso de alúmina en forma de óxido metálico, se secó a 180°C a 1380 kPa (200 psig) de presión de nitrógeno circulante, durante 3 horas. El catalizador se redujo entonces a 260°C a 1380 kPa (200 psig) de hidrógeno circulante, durante 4 horas, para producir el catalizador seco y reducido (Cat-A). La temperatura se redujo entonces hasta 150°C, y la cera residual 150N hidrotratada (tabla 1) se cortó en la unidad.

La selectivación de ZSM-48 (Cat-B) se llevó a cabo sobre un catalizador reducido (Cat-A) procesando una cera residual 150N hidrotratada oxidada que contiene entre 1000 y 3000 ppm de O, según se mide mediante análisis de activación por neutrones. La selectivación se llevó a cabo a 332°C a 6,89 MPa (1000 psig) de presión de hidrógeno, para producir Cat-B.

Se cargaron cada uno de cuatro reactores de acero inoxidable 316, de 9,5 mm (3/8") de diámetro, con conectores de presión elevada apropiados, con 8 cc de material catalítico para ser evaluado, y 2 cc de inerte. Los reactores cargados con el catalizador se sumergieron en un baño de arena de temperatura constante, de lecho fluidizado, equipa-

do con calentadores eléctricos para el control de la temperatura. Se instalaron conexiones mecánicas apropiadas para permitir el funcionamiento del reactor a la presión nominal de 1000 psig (6,89 MPa) y las temperaturas nominales de secado, reducción y ensayo de 150°C a 350°C.

En condiciones de estado estacionario, se bombea alimentación líquida (cera residual 150N hidrotratada) e hidrógeno gaseoso de pureza elevada (>99% en vol. de H₂) sobre el lecho catalítico fijo. Los productos líquido y gaseoso se despresurizan subsiguientemente, y periódicamente se toman muestras. Se analizan alícuotas de producto líquido y de alimentación líquida para determinar la composición y la calidad.

Las condiciones de funcionamiento se ajustaron a 332°C, 1,0 h⁻¹ de velocidad espacial horaria del líquido (LHSV), y 6,89 MPa (1000 psig) de hidrógeno. En la Tabla 1 se describe la alimentación líquida de cera residual 150N hidrotratada.

La selectividad del isomerato catalítico se evalúa calculando el craqueo. El craqueo se calcula midiendo la composición de efluentes gaseosos y líquidos (370°C menos) mediante GC y GCD (destilación cromatográfica de gases mediante ASTM 2887) respectivamente, comparada con la composición de cera residual 150N hidrotratada. La selectividad catalítica se determina comparando el rendimiento de isomerato (370°C más) a punto de vertido equivalente. Los puntos de vertido se determinan mediante ensayo estándar de ASTM (D 97). Las propiedades de cadena ramificada del isomerato se comprobaron usando RMN (resonancia magnética nuclear, particularmente RMN de carbono 13). La calidad del isomerato, tal como viscosidad e índice de viscosidad, también se midió o se calculó usando ensayos estándar de ASTM (D445-94 y D2270-91), usando un viscosímetro automatizado Houillon, con una repetitividad de 0,5%.

Tabla 1 Composición de cera residual 150N hidrotratada

Grado	150N
Azufre (wppm)	<2
Viscosidad @ 100°C (cSt)	3,601
Contenido de cera (% en peso)	95,6
Aceite en cera (% en peso)	4,6

Tabla 2

	Cat-A	Cat-B
Tratamiento	Reducido	Reducido + tratado con [O]
Días en aceite	58	29
Temperatura (°C)	332	332
Rendimiento de 370+°C (% en peso)	61,9	73,9
Mejora de la selectividad (%)	Base	+21
Viscosidad K. de isomerato de 370+°C @40°C (cSt)	12,380	13,341
Viscosidad K. de isomerato de 370+°C @100°C (cSt)	3,262	3,501
Índice de viscosidad de isomerato de 370+°C	137	148
Punto de vertido de isomerato de 370+°C (°C)	-20	-16

Los datos dados a conocer en la tabla 2 muestran alrededor de un 10% en peso de crédito del rendimiento (ajustado al mismo punto de vertido) para el catalizador selectivado con oxigenato. Los límites de error para el rendimiento y los puntos de vertido son ± 1 y ± 3, respectivamente. La corrección para el rendimiento basado en el punto de vertido es 0,55% por cada cambio de grado C en el punto de vertido. Además, también se mejora la calidad del producto con una mejora de VI de alrededor de 10. La calidad del producto potenciada también se puede ver en las propiedades de VI (148), en comparación con la viscosidad a 100°C (3,5 cSt). Este rasgo de VI elevado a viscosidad es indicativo de la calidad inusualmente elevada de los productos presentes.

La selectividad de isomerato parafínico se define como:

$$Selectividad = \frac{\text{rendimiento de } 370^{\circ}\text{C} + (\%) - \text{Contenido de aceite de la alimentación} (\%)}{\text{Contenido de cera de alimentación} (\%)}$$

La mejora de la selectividad se define como:

$$\text{Mejora de la selectividad} = \frac{\text{Selectividad de catalizador selectivado}}{\text{Selectividad de catalizador base}}$$

5

Ejemplo de cálculo del ej. 1

$$\text{Mejora de la selectividad} = \frac{(73,9 - 4,6) / 95,4}{(61,9 - 4,6) / 95,4} = \frac{0,726}{0,600} = 1,21 \text{ ó } 21\% \text{ con relación al casobase}$$

Ejemplo 2

10

Este ejemplo compara la selectividad por el isomerato de ZSM-48 sulfurado ex situ (Cat-C) y sulfurado in situ (Cat-D) con la del catalizador reducido (Cat-A). Este ejemplo también demuestra la ventaja de rendimiento por tratamiento con oxigenato del catalizador sulfurado ex situ (Cat-E).

Todos los catalizadores se secaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 antes de cualquier tratamiento.

15

(a) Cat-C se presulfuró ex situ usando un gas de tratamiento de hidrógeno que contiene H₂S 400 ppm. Cat-C se cargó, se secó y se humedeció con isomerato de 150N antes de procesar la cera residual 150N hidrotratada.

(b) Cat-D se secó en nitrógeno, después se sulfuró in situ en la unidad del reactor a una presión de 100 psig y 200°C durante 48 horas usando un isomerato que se había añadido en pequeña cantidad que contiene 400 ppm de azufre como disulfuro de dimetilo.

20

(c) Cat-E se preparó in situ en el reactor tratando el (Cat-C) presulfurado con un isomerato añadido en pequeñas cantidades que contiene 1000 ppm de oxígeno como n-decanol. La selectivación se llevó a cabo a 690 kPa (100 psig) de presión, 200°C durante 48 horas.

Tabla 3

	Cat-A	Cat-C	Cat-D	Cat-E
Tratamiento	Reducido	Sulfurado ex situ	Sulfurado in situ	Cat-C con tratamiento con [O]
Días en aceite	58	8	8	8
Temperatura (°C)	332	329	329	329
Rendimiento de 370+°C (% en peso)	61,9	61,9	61,0	73,7
Mejora de la selectividad (%)	Base	0	-1,5	+20,5
Viscosidad K. de isomerato de 370+°C @40°C (cSt)	13,28	12,785	12,859	12,858
Viscosidad K. de isomerato de 370+°C @100°C (cSt)	3,262	3,371	3,354	3,446
Índice de viscosidad de isomerato de 370+°C	137	143	138	153
Punto de vertido de isomerato de 370+°C (°C)	-20	-19	-20	-17

Los datos dados a conocer en la tabla 3 muestran una equivalencia de actividad y selectividad entre catalizadores sulfurados ex situ (Cat-C) e in situ (Cat-D). Además, no se observa ninguna ventaja de rendimiento con respecto al catalizador reducido cuya actividad de craqueo se ha reducido a un valor más o menos constante (Cat-A). Este ejemplo también muestra que la selectivación con oxigenato del catalizador sulfurado ex situ (Cat-E) produce un catalizador más selectivo que tiene un crédito del rendimiento de 10% en peso con respecto al catalizador no tratado (Cat-C).

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra el impacto sobre la selectividad por tratamiento con otro compuesto polar, tal como nitrógeno.

Se preparó Cat-F in situ tratando el (Cat-C) presulfurado con un isomerato que se añade en pequeña cantidad que contiene 20 ppm de nitrógeno como n-butilamina. El tratamiento catalítico con n-butilamina se llevó a cabo a 690 kPa (100 psig) de presión, 200°C durante 48 horas.

Tabla 4

	Cat-C	Cat-E	Cat-F
Tratamiento	Sulfurado ex-situ	Cat-C con tratamiento con [O]	Cat-C con tratamiento con [N]
Días en aceite	8	8	8
Temperatura (°C)	329	329	329
Rendimiento de 370+°C (% en peso)	61,9	73,7	52,7
Mejora de la selectividad (%)	Base	+20,5	-16
Viscosidad K. de isomerato de 370+°C @40°C (cSt)	12,785	12,858	12,948
Viscosidad K. de isomerato de 370+°C @100°C (cSt)	3,371	3,446	3,390
Índice de viscosidad de isomerato de 370+°C	143	153	141
Punto de vertido de isomerato de 370+°C (°C)	-19	-17	-17

Los datos dados a conocer en la tabla 4 demuestran que el tratamiento del catalizador ZSM-48 sulfurado ex situ con un compuesto de nitrógeno da como resultado un débito de selectividad. Esto demuestra la excepcionalidad del oxigenato con respecto a otros compuestos polares, tales como compuestos nitrogenados.

Ejemplo 4

Este ejemplo demuestra el impacto de una operación con mayor temperatura sobre la selectividad en un catalizador selectivado. Este ejemplo también demuestra que la selectivación es reversible tras una operación con mayor temperatura, así como la posibilidad de reselectivar in situ.

El catalizador sulfurado ex situ (Cat-C) se cargó y se secó según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Como se muestra en la Figura:

* Etapa 1, el catalizador se reduce a un valor más o menos constante con una cera residual 150N hidrotratada libre de oxigenato.

* Etapa 2, el catalizador se trató entonces con la alimentación de cera residual 150N hidrotratada oxidada descrita en el ejemplo 1 que contiene entre 1000 y 3000 ppm de oxígeno (como oxigenato).

Tras la Etapa 2, la unidad se lavó usando un aceite blanco de grado médico, para eliminar todas las trazas de compuestos polares y aromáticos. La temperatura del catalizador se incrementó entonces hasta 350°C en aceite blanco a 6,89 MPa (1000 psig) de presión, y se mantuvo a 350°C durante 36 horas. Después del mantenimiento de 36 horas, la temperatura se redujo a la temperatura de funcionamiento de 328°C; esta operación también se

realizó en aceite blanco.

* después del tratamiento con mayor temperatura, se llevó a cabo la Etapa 3 durante 10 días usando la misma cera residual 150N hidrotratada libre de oxígeno usada en la etapa 1.

5 Al final de la etapa 3, el catalizador se expuso a la alimentación de cera residual 150N hidrotratada oxidada descrita en el ejemplo 1 que contiene entre 1000 y 3000 ppm de oxígeno, a 328°C durante 3 días.

* después del tratamiento con mayor temperatura, se llevó a cabo la Etapa 4 durante 10 días usando la misma cera residual 150N hidrotratada libre de oxígeno usada en la etapa 1.

Tabla 5

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Tratamiento	Sulfurado ex-situ	Etapa 1 tras tratamiento con [O]	Etapa 2 tras temp. elevada	Etapa 3 tras tratamiento con [O]
Días en aceite	8	14	38	49
Temperatura (°C)	329	325	328	328
Rendimiento de 370+°C (% en peso)	61,9	73,0	67,7	72,7
Mejora de la selectividad (%)	Base	+19	+10	+19
Viscosidad K. de isomerato de 370+°C @40°C (cSt)	12,785	13,798	13,695	12,814
Viscosidad K. de isomerato de 370+°C @100°C (cSt)	3,371	3,571	3,515	3,393
Índice de viscosidad de isomerato de 370+°C	143	147	141	145
Punto de vertido de isomerato de 370+°C (°C)	-19	-19	-23	-19

10 Los datos en la tabla 5 y en la Figura demuestran:

- una pérdida parcial del crédito del rendimiento tras el tratamiento con mayor temperatura (Etapa 3 frente a Etapa 2)
- que ZSM-48 se puede "reselectivar" in situ tras procesar una alimentación que contiene oxígeno (Etapa 4 frente a Etapa 3)

15 **Ejemplo 5**

Este Ejemplo demuestra que el beneficio del rendimiento de un tratamiento con oxígeno también se puede lograr con un catalizador de desparafinado amorfo.

20 Se hidrotrató una cera residual 600N, y después se expuso al aire mientras todavía estaba caliente, y por lo tanto se sometió a oxidación. Se produjo una alimentación limpia en una unidad integrada en la que se alimentó directamente la cera residual hidrotratada al catalizador de hidrodesparafinado, sin que se expusiese a aire caliente o humedad. El catalizador de hidrodesparafinado fue un catalizador amorfo, 0,9% en peso de Pt sobre una alúmina fluorada de 1,1% en peso.

Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

	Alimentación limpia	Alimentación oxidada
Rendimiento de 370°C+ (%) (GCD*)	69	73,3
KV @100°C	5,78	5,78
VI	135	137

* GCD = destilación cromatográfica de gases

5 Los datos en la Tabla 6 muestran que un catalizador de desparafinado amorfo tiene un rendimiento mejorado cuando el desparafinado se produce en presencia de alimentación que contiene oxigenatos.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un procedimiento para activar selectivamente un catalizador de desparafinado para el desparafinado catalítico de una alimentación de hidrocarburo parafínico, teniendo el catalizador al menos un metal del Grupo 9 ó 10 como componente metálico de la hidrogenación, procedimiento el cual comprende: poner en contacto el catalizador de desparafinado con una alimentación portadora que contiene al menos 100 wppm, medido como oxígeno, de al menos un oxigenato, a una temperatura de 120 a 400°C y una presión de hidrógeno de 101 a 20786 kPa, alimentación portadora la cual es isomeratos que resultan del desparafinado catalítico.
- 10 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de desparafinado contiene al menos un tamiz molecular que contiene al menos un canal de 10 ó 12 anillos.
- 3.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tamiz molecular es al menos uno de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, ferrierita, EU-1, NU-87, ECR-42 SAPO-11, SAPO-41, ITQ-13 o MCM-71.
- 15 4.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el tamiz molecular es al menos uno de zeolita beta, ZSM-12, MCM-68, SAPO-5, SAPO-31, MAPO-36, ZSM-18, ofretita, mordenita y faujasita.
- 5.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el tamiz molecular es ZSM-48.
- 6.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el oxigenato es al menos un alcohol, ácido carboxílico, éster, aldehído, cetona o éter.
- 7.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el oxigenato es agua.
- 20 8.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de desparafinado se sulfura, se reduce, o se sulfura y se reduce.

