

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 030**

51 Int. Cl.:

C10G 45/44 (2006.01)

C10G 65/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2010 PCT/IB2010/055313**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11061716**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2010 E 10793320 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2501784**

54 Título: **Proceso para la producción de fluidos de hidrocarburo que tienen un bajo contenido aromático**

30 Prioridad:
20.11.2009 WO PCT/IB2009/056017

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2018

73 Titular/es:
**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24 Cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:
**AUBRY, CHRISTINE y
NOKERMAN, JOËLLE**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 669 030 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).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de fluidos de hidrocarburo que tienen un bajo contenido aromático

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a la producción de fluidos específicos que tienen un rango de ebullición reducido y que tienen un muy bajo contenido aromático, contenido de nivel de azufre extremadamente bajo y sus usos. La invención se refiere a la selección de calidad de alimentación y condiciones del proceso.

Técnica antecedente

- 10 Los fluidos de hidrocarburo tienen un uso generalizado como disolventes tales como adhesivos, fluidos de limpieza, disolventes explosivos para recubrimientos decorativos y tintas de impresión, aceites ligeros para su uso en aplicaciones tales como elaboración de metales o lubricantes desmoldantes e industriales, y fluidos de perforación. Los fluidos de hidrocarburo también pueden usarse como aceites diluyentes en adhesivos y sistemas sellantes tales como sellantes de silicona y como depresores de la viscosidad en formulaciones de cloruro de polivinilo plastificado y como portadores en formulaciones de polímero usadas como floculantes, por ejemplo, en tratamiento con agua, operaciones de minería o fabricación de papel y también como espesante para pastas de impresión. Los fluidos de hidrocarburo también pueden usarse como disolventes en una amplia variedad de aplicaciones adicionales, tales como reacciones químicas.

- 15 La naturaleza química y composición de los fluidos de hidrocarburo varía considerablemente de acuerdo con el uso que se le da al fluido. Propiedades importantes de los fluidos de hidrocarburo son el rango de destilación en general determinado por ASTM D-86 o la técnica de destilación de vacío ASTM D-1160 usada para materiales más pesados, punto de inflamación, densidad, punto de anilina determinado por ASTM D-611, contenido aromático, contenido de azufre, viscosidad, color e índice de refracción. Los fluidos pueden clasificarse como parafínicos, isoparafínicos, desaromatizados, nafténicos, no desaromatizados y aromáticos.

- 20 Estos fluidos tienden a tener rangos de punto de ebullición reducidos como se indica por un rango reducido entre el punto de ebullición inicial (IBP) y punto de ebullición final (FBP) de acuerdo con ASTM D-86. El punto de ebullición inicial y el punto de ebullición final pueden elegirse de acuerdo con el uso que se le da al fluido. Sin embargo, el uso de los cortes reducidos proporciona el beneficio de un punto de ebullición preciso que es importante por razones de seguridad. El corte reducido también trae importantes propiedades de fluido tales como mejor punto de anilina definido o polvo de solvencia, luego viscosidad y condiciones de evaporación definidas para sistemas donde el secado es importante y, finalmente, mejor tensión superficial definida.

- 25 Los documentos WO-A-03/074634 y WO-A-03/074635 están ambos dirigidos a la producción de fluidos que comprenden al menos 40% de nafténicos y un rango de ebullición reducido. En estos dos documentos, la alimentación inicial es un gasoil de vacío (VGO) que se somete luego a hidrocraqueo. Un VGO típico se divulga como que tiene las siguientes propiedades:

Gravedad específica: 0,86-0,94;

- 35 Destilación según ASTM D-1160: IBP 240-370°C., FBP 380- 610°C.

%p. de aromáticos: 1 anillo de 13 a 27%, 2 anillos de 10 a 20%, 3 anillos de 7 a 11%, 4 anillos de 6 a 12%, total de 40 a 65;

%p. de naftenos: 1 anillo de 2 a 4%, 2 anillos de 4 a 7%, 3 anillos de 4 a 6%, 4 anillos de 4 a 7%, total de 16 a 27;

%p. de parafinas: de 7 a 16%;

- 40 %p. de isoparafinas: de 8 a 20%;

Azufre: de 1,75 a 3 %p. (según se midió por ASTM D- 2622 usando fluorescencia de rayos X);

Este VGO se hidrocraquea entonces para obtener una materia prima.

- 45 Las materias primas tienen un bajo contenido de azufre, típicamente 1 a 15 ppm en peso. Estas materias primas tienen también un bajo contenido aromático, típicamente 3 a 30%p. (se dice que el mismo es más bajo que el rango típico de 15 a 40 %p. en fabricación de fluido convencional).

- 50 Se indica que el contenido de azufre más bajo puede evitar o reducir la necesidad de hidrodeshulfuración profunda y también resulta en menos desactivación del catalizador de hidrogenación cuando se usa hidrogenación para producir grados desaromatizados. El contenido aromático inferior también disminuye la intensidad de la hidrogenación requerida cuando se producen grados desaromatizados permitiendo así la descongestión de las unidades de hidrogenación existentes o permitiendo volúmenes de reactor más bajos para nuevas unidades.

Se indica adicionalmente que los productos resultantes tienen un contenido nafténico alto, típicamente al menos 40%, preferiblemente al menos 60%.

Se dice que la hidrogenación del VGO hidrocraqueado se opera a una temperatura de 200°C, una presión de 27 bar, una velocidad espacial líquido-horario de 1 h⁻¹ y una tasa de tratamiento de 200 Nm³/tonelada de alimentación.

5 Aunque estos dos documentos indican que el producto final tiene un contenido muy bajo de aromáticos, el hecho es que productos de alto punto de ebullición aún contienen una cantidad bastante alta de aromáticos. Se dice que el producto que tiene un rango de ebullición de 237°C a 287°C contiene 42 ppm de aromáticos. Los otros tres productos que tienen rangos de ebullición más altos (308°C-342°C, 305°C-364°C y 312°C-366°C) tienen contenidos de aromáticos de aproximadamente 2000 ppm.

10 El documento EP1447437 divulga un proceso en el cual una primera corriente de hidrocarburos que tienen un contenido de aromáticos de al menos 70% se somete a hidrodeshulfuración para obtener una primera corriente con un contenido de azufre de menos de 50 ppm y un paso de hidrogenación. En este proceso, se dice que la primera corriente tiene un intervalo de destilación de 145-260°C y el ejemplo se proporciona para 142-234°C. También se indica que la corriente hidrogenada puede fraccionarse, por ejemplo, en cortes ligeros de 100-205°C, cortes medios de 170-270°C y cortes pesados de 200-400°C. Aun así, en el único ejemplo, no ocurre un fraccionamiento. Se sugiere en el documento EP1447437, la desulfuración e hidrogenación de una fracción de aceite de ciclo ligero de los efluentes de una unidad de FCC. Sin embargo, se muestra que incluso si el contenido nafténico es alto (86,5%p.), lo que sugiere buena solvencia, el contenido aromático permanece a 100 ppm.

El documento US 4 469 590 divulga un proceso para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos que comprende:

20 - poner en contacto dichos hidrocarburos aromáticos, en condiciones de hidrogenación, en una zona de hidrogenación en presencia de hidrógeno agregado y la ausencia considerable de un compuesto de azufre inorgánico, con un catalizador que comprende (a) un componente de metal noble del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos y (b) un soporte tratado con vapor que comprende un compuesto de óxido metálico de transición en composición con un óxido inorgánico no zeolítico, dicho óxido metálico de transición siendo seleccionado del grupo que consiste en óxido de tungsteno, óxido de niobio y mezclas de los mismos, habiéndose tratado con vapor dicho soporte a una temperatura de 500° a 1200°C.

El documento GB 1 282 774 divulga un proceso para la hidrogenación catalítica de aceites o fracciones de aceites de hidrocarburos con un rango de ebullición por debajo de 350°C en el cual se usa un catalizador que comprende uno o más metales del grupo de platino depositados en alúmina como portador, teniendo dicho portador de alúmina un contenido alcalino total de menos de 0,01 %p., y en el cual la temperatura de hidrogenación está en el rango de 50 a 350°C.

El documento GB 1 218 920 divulga un proceso para reducir el punto de fluidez de aceite pesado que contiene aromáticos y compuestos de nitrógeno orgánico sin retirar la cera físicamente de dicho aceite o diluir dicho aceite con materiales de bajo punto de ebullición, comprendiendo dicho proceso:

- 35 (a) básicamente eliminar los compuestos de nitrógeno orgánico presentes en dicho aceite pesado,
- (b) básicamente eliminar aromáticos en el aceite esencialmente libre de nitrógeno resultante al poner en contacto dicho aceite esencialmente libre de nitrógeno con un catalizador de hidrogenación activo en presencia de hidrógeno a una temperatura en el rango de 93 a 343°C (200 a 650°F) y una presión en el rango de 69 a 345 bar (1000 a 5000 psig) y
- 40 (c) hidrocraquear e hidroisomerizar simultáneamente el aceite esencialmente libre de nitrógeno y aromáticos resultante sobre un catalizador para reformado de nafta que tiene no más que una acidez moderada (como se definió anteriormente) y que contiene no más de dos por ciento en peso de haluro en presencia de hidrógeno a una temperatura de 399 a 482°C (750 a 900°F) y una presión de 34 a 345 bar (500 a 5000 psig), dicha eliminación de aromáticos haciendo la hidroisomerización más selectiva para disminuir el punto de fluidez de dicho aceite esencialmente libre de nitrógeno y aromáticos con menos hidrocraqueo simultáneo, permitiendo la recuperación de un aceite de producto con un punto de fluidez al menos -1°C (30°F) más bajo que el punto de fluidez de dicho aceite esencialmente libre de nitrógeno.

El documento US 5 498 810 divulga una combinación de proceso para actualizar de manera selectiva una destilación de materia prima de nafta dentro del rango de aproximadamente 80°C a 200°C para obtener hidrocarburos de punto de ebullición más bajo que comprende los siguientes pasos:

50 (a) poner en contacto la materia prima de nafta en una zona de hidrogenación con un catalizador de hidrogenación en presencia de hidrógeno en condiciones de hidrogenación incluida una presión de aproximadamente 10 a 100 atmósferas, una temperatura de 30° a 120°C y una velocidad espacial líquido-horario de aproximadamente 1 a 8 para producir un intermediario saturado; y

- (b) convertir el intermediario saturado en una zona de síntesis de isoparafina selectiva mantenida en condiciones de síntesis de isoparafina selectiva incluida una presión de aproximadamente 10 a 100 atmósferas, una temperatura de síntesis de entre aproximadamente 50° y 350°C y una velocidad espacial líquido-horario de entre aproximadamente 0,5 y 20 con un catalizador de síntesis de isoparafina selectiva de ácido sólido en presencia de hidrógeno para proporcionar al menos 8 % en volumen con respecto a la cantidad de intermediario saturado de butanos que contienen isobutano en una proporción mayor que la que podría obtenerse mediante isomerización a la temperatura de síntesis y pentanos que contienen isopentano en una proporción mayor que la que podría obtenerse mediante isomerización a la temperatura de síntesis y obtener un producto de síntesis que tiene un punto final reducido con respecto a la materia prima de nafta.
- 5
- 10 El documento GB 1 471 228 divulga un proceso para producir un combustible para aviones mediante hidrogenación de dos etapas de una alimentación de hidrocarburos que tiene un rango de ebullición en el rango de temperatura de 57-300°C (135°F a 550°F) y que no contiene más de 20 ppm de azufre, que comprende los siguientes pasos:
- a. pasar la alimentación en contacto simultáneo con un gas rico en hidrógeno a través de una primera zona de hidrogenación operada a una temperatura de 121 a 302°C (250°F a 575°F) y a una presión elevada en contacto con un catalizador seleccionado del grupo de metal de platino para hidrogenar al menos parcialmente la alimentación;
- 15
- b. retirar de la primera zona de hidrogenación un efluente de fase gaseosa que comprende hidrógeno y materiales de líquido vaporizado y un efluente de hidrocarburo líquido parcialmente hidrogenado;
- c. hidrogenar dicho efluente de hidrocarburos líquido en una segunda zona de hidrogenación operada a una temperatura de 93 a 300°C (200°F a 550°F) y una presión elevada pasando un gas rico en hidrógeno hacia una segunda zona de hidrogenación contracorriente a dicho efluente de hidrocarburos líquidos, en contacto con un catalizador de níquel; y
- 20
- d. drenar de la segunda zona de hidrogenación un efluente de fase gaseosa que comprende hidrógeno y material líquido vaporizado y un efluente de fase líquida que comprende combustible para aviones.
- El documento US 4 036 734 divulga un proceso para la producción simultánea de un líquido de hidrocarburos nafténicos útiles como disolvente nafténico y un líquido de hidrocarburos de bajo contenido de aromáticos útil como esencias minerales que comprende:
- 25
- mezclar un aceite de hidrocarburos que hierve dentro del rango entre 38 y 316°C (100°F y 600°F) con un concentrado de aromáticos que contiene al menos 50 por ciento en peso de compuestos aromáticos, tiene un punto de ebullición inicial aproximadamente igual al de dicho aceite de hidrocarburos y que hierve dentro del rango entre 38 y 316°C (100°F y 600°F), teniendo dicho aceite de hidrocarburos un contenido de aromáticos más bajo que dicho concentrado de aromáticos, para producir una mezcla que contiene más de aproximadamente 10 por ciento en peso de compuestos aromáticos;
- 30
- hidrogenar dicha mezcla en presencia de un catalizador de hidrogenación en condiciones suficientes para convertir los aromáticos presentes en dicha mezcla en compuestos nafténicos de punto de ebullición más bajo;
- 35
- fraccionar la mezcla hidrogenada; y
- recuperar una fracción de cabeza altamente nafténica que contiene constituyentes nafténicos que hierven por debajo de los puntos de ebullición iniciales de dicho aceite de hidrocarburos y dicho concentrado de aromáticos y una fracción inferior de bajo contenido de aromáticos que contiene constituyentes presentes en dicha mezcla antes de la hidrogenación.
- 40 El documento US 5 954 941 divulga un combustible para avión con las siguientes características:
- (i) un punto de destilación en el rango de 140-300°C;
- (ii) una relación cis-decalina/trans-decalina por encima de 0,2;
- (iii) contenido de aromáticos de menos de 22% en volumen;
- (iv) contenido de azufre de menos de 100 ppm; y
- 45
- (v) valor de calentamiento más bajo por volumen de unidad mayor que 34,65 Mj/litro.
- También divulga un proceso para fabricar combustible para motor de aviones en donde un corte de destilación de craqueo catalítico entre 140 y 300°C se somete a un paso de hidrotratamiento y luego a un paso de desaromatización.
- El documento US 3 755 143 divulga un método para rediseñar la estructura de hidrocarburos de petróleo contenidos en crudo para producir productos intermediarios útiles que comprende:
- 50

1. pirolizar un crudo o una fracción pesada del mismo con vapor a una temperatura alta para producir una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno, hidrocarburos y alquitranes aromáticos policíclicos;

2. desulfurizar dichos alquitranes aromáticos policíclicos mediante la hidrogenación de dichos alquitranes aromáticos policíclicos con el hidrógeno producido en el paso (1); y

5 3. hidrogenar el producto del paso (2) con el hidrógeno producido en el paso (1) a una temperatura de 150°C a 450°C y a una presión de 40 a 200 bar.

La Patente de los Estados Unidos 3 654 139 divulga un proceso en el cual un destilado de 60-250°C que contiene hasta 2%p. de azufre y hasta 25%p. de aromáticos se desulfuriza catalíticamente con hidrógeno en una primera etapa para convertir la proporción mayor del azufre en sulfuro de hidrógeno. Se retira el sulfuro de hidrógeno, la fracción se pone en contacto con níquel elemental soportado para retirar el azufre restante en una segunda etapa sin la liberación de sulfuro de hidrógeno, sin hidrogenación de aromáticos y sin hidrocraqueo, y la fracción desulfurada se hidrogena sobre níquel elemental soportado en una tercera etapa.

El documento US 834 776 divulga un método para preparar un combustible de hidrocarburos líquido que comprende:

15 - destilar por fracciones un gasoil de petróleo aromático para obtener una fracción que tenga un rango de ebullición entre 175°C y 375°C,

- aislar un concentrado aromático de esta fracción, sometiendo este concentrado a hidrogenación desulfurante a una temperatura elevada,

20 - someter el producto obtenido de este modo a una segunda hidrogenación a una temperatura más baja hasta que el contenido aromático del producto se reduzca por debajo de 10% en peso y se destile por fracción el producto hidrogenado para obtener un combustible que hierve dentro del rango de 160°C a 345°C.

El documento WO 2006/078389 divulga un proceso para hidrogenar una corriente de alimentación de fluido de hidrocarburos que comprende moléculas aromáticas, comprendiendo el proceso:

25 - poner en contacto dicha corriente de alimentación de hidrocarburos que hierve por debajo de 350°C, y que comprende fluidos de hidrocarburo C5-C25, en presencia de un gas de tratamiento que contiene hidrógeno en una etapa de reacción operada en condiciones efectivas de saturación de aromáticos, en donde dicho catalizador de saturación de aromáticos comprende un componente de hidrogenación-deshidrogenación seleccionado de metales nobles del Grupo VIII y mezclas de los mismos, soportado en un material de soporte mesoporoso, cristalino, sin capas, poroso, inorgánico, en donde el material de soporte tiene un marco de referencia que comprende al menos aluminio y sílice, y en donde la relación entre sílice y aluminio es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 100:1 y el diámetro de poro promedio del material de soporte es de aproximadamente 15 a menos de aproximadamente 100 Å, y

- recuperar un producto de fracción de destilación que comprende un fluido de hidrocarburos que tiene un rango de ebullición de al menos 5°C y que comprende menos de 500 ppm de aromáticos.

35 El documento EP 1 619 232 divulga un método para la producción de una composición de gasoil caracterizada por comprender:

40 - un primer paso de someter un aceite hidrotratado que tiene un contenido de azufre de 5-10 ppm en masa y un rango de punto de ebullición de 150-380°C para la hidrogenación adicional en presencia de un catalizador de hidrogenación, para obtener un gasoil bien hidrotratado que tiene una temperatura de destilación al 90% de 200-380°C, una densidad de 780-870 kg/m³ a 15°C, un contenido de azufre de 5 ppm en masa o menos, un contenido aromático de 10 % en volumen o menos y un contenido de nafteno de 30 % en volumen o mayor, y

45 - un segundo paso de mezclar el gasoil bien hidrotratado con al menos uno seleccionado de un gasoil hidrocraqueado, un queroseno hidrocraqueado, un queroseno hidrotratado, un gasoil sintético y un queroseno sintético para obtener una composición de gasoil que comprende 20 % en volumen más del gasoil bien hidrotratado y que tiene un contenido de azufre de 5 ppm en masa o menos, un contenido aromático de 10 % en volumen o menos, un contenido aromático bicíclico o mayor de 1 % en volumen o menos, un contenido de nafteno de 30 % en volumen o mayor, una densidad de 820-840 kg/m³ a 15°C, una temperatura de destilación al 10% de 250°C o menor y una temperatura de destilación al 90% de 320°C o menor.

50 El documento WO 02/06427 divulga un proceso para preparar un aceite base lubricante transparente incoloro que tiene un contenido de saturados de más de 90 %p., un contenido de azufre de menos de 0,03 %p. y un índice de viscosidad de entre 80-120 al someter una alimentación de hidrocarburo no transparente incolora que tiene un contenido de saturados más bajo que el contenido de saturados deseado a un paso de hidrogenación, comprendiendo el paso de hidrogenación poner en contacto la alimentación con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, en donde el contacto se realiza en dos pasos:

(a) poner en contacto la alimentación de hidrocarburos con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura por encima de 300°C y a una WSHV de entre 0,3 y 2 kg de aceite por litro de catalizador por hora, y

5 (b) poner en contacto el producto intermedio obtenido en el paso (a) con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura por debajo de 280°C.

El documento GB 1 457 861 divulga un proceso para la hidrogenación catalítica de una fracción de petróleo que contiene aromáticos, compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno y que tiene un rango de ebullición dentro del rango de 25 a 250°C (materia prima) en cuyo proceso la materia prima se somete a reacción de hidrogenación con hidrógeno en una primera zona de reacción catalítica y en contacto con un catalizador resistente al azufre para retirar los compuestos de azufre y libres de azufre (y libres de nitrógeno) pero el resultado que contiene aromáticos de la primera zona de reacción se somete a reacción de hidrogenación con hidrógeno en una segunda zona de reacción catalítica y en contacto con un catalizador de hidrogenación metálico a una temperatura de hasta 370°C y una presión de hidrógeno de hasta 105 atmósferas y una fracción de petróleo de bajo contenido de aromáticos se obtiene de la corriente de producto de la segunda zona de reacción, en donde

15 (a) en la primera zona de reacción, el azufre se convierte en contacto con el catalizador resistente al azufre en H₂S dejando un contenido de azufre residual de menos de 3 ppm.

(b) el sulfuro de hidrógeno se retira del resultado del producto de la primera zona de reacción,

20 (c) el catalizador de hidrogenación metálico es uno que contiene hierro, cobalto, níquel o magnesio en un soporte de óxido resistente al calor y el componente activo del catalizador es uno que se ha producido a partir de un precursor catalizador de la fórmula general:



en donde Me²⁺ es hierro, cobalto, níquel o magnesio y Me³⁺ es aluminio o cromo mediante secado, calcinación y reducción y

25 (d) el producto líquido y gaseoso de la segunda zona de reacción se separa, después de enfriarse, en una fase líquida y una fase gaseosa que contiene hidrógeno y un producto de bajo contenido aromático se aísla de la fase líquida.

El documento US 4 875 992 divulga un proceso para la conversión de una alimentación rica en hidrocarburos hidroaromáticos de dos anillos fusionados y aromáticos de dos anillos fusionados, particularmente aceite de ciclo del convertidor catalítico ligero, aceite de horno, líquidos de carbón, líquidos de arenas alquitranadas, líquidos de petróleo de esquisto bituminoso y similares, en combustibles para aviones de alta densidad. Azufre y nitrógeno o ambos se retiran de dicha alimentación y un producto líquido hidrodesulfurado/hidrodesnitrogenado separado de la misma se hidrata en una segunda etapa sobre un catalizador de metal sobre alúmina del Grupo VIII con flúor altamente activo en condiciones suficientes para hidrogenar y saturar de manera selectiva los aromáticos de dos anillos fusionados y/o hidroaromáticos de dos anillos fusionados parcialmente saturados a alta selectividad a naftenos sin cualquier conversión significativa de los mismos a hidrocarburos de peso molecular más bajo. Se producen combustibles para aviones de alta densidad que tienen una gravedad de API en el rango de aproximadamente 25 a aproximadamente 35, con un contenido aromático total bien por debajo de aproximadamente 50 por ciento, preferiblemente 5 por ciento a aproximadamente 30 por ciento.

40 Por lo tanto, la producción de fluidos de destilados atmosféricos se corta después de la desulfuración para obtener fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de aromáticos, típicamente por debajo de 100 ppm, aún se enseña en la técnica anterior.

45 La invención, por lo tanto, apunta a proporcionar un proceso para fabricar fluidos parafínicos y nafténicos alifáticos que tienen un contenido muy bajo de aromáticos, típicamente por debajo de 100 ppm de destilado atmosférico desulfurado. Estos fluidos presentan niveles de densidad más baja y viscosidad más baja para los mismos rangos de corte, debido a un contenido nafténico más bajo y contenido isoparafínico más alto que los fluidos de la técnica anterior.

Compendio de la invención

50 La invención proporciona un proceso para preparar fluidos de hidrocarburos de muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido aromático que contienen menos de 5 ppm de azufre y que tienen un contenido de aromáticos por debajo de 100 ppm que hierven en el rango de 100 a 400°C y que tienen un rango de ebullición de no más de 75°C de acuerdo con la reivindicación 1.

Los destilados medios son emitidos a partir de una unidad de destilación atmosférica y/o efluentes de craqueo catalítico, tal como destilados que tienen puntos de ebullición entre 200 y 380°C.

De acuerdo con una realización, el destilado medio contiene más de 20% de aromáticos, preferiblemente más de 30%. El destilado medio contiene menos de 70% de aromáticos.

Los destilados medios hidrodesulfurados hidrogenados (el producto final) contienen menos de 5 ppm de azufre, preferiblemente menos de 3 ppm, más preferiblemente 0,5 ppm.

- 5 Los fluidos desulfurados hidrogenados contienen menos de 100 ppm de aromáticos, preferiblemente menos de 50 ppm y más preferiblemente menos de 30 ppm.

De acuerdo con una realización, se realiza una hidrodesulfuración profunda de destilados a una temperatura de reacción mayor que 300°C, que varía preferiblemente entre 330 y 370°C, a una presión mayor que 80 bar, preferiblemente que varía entre 80 y 90 bar, en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración con un LHSV que varía entre 0,5 y 3h⁻¹.

10

De acuerdo con una realización, el catalizador de hidrodesulfuración comprende un soporte de alúmina con al menos un par de metales del grupo VIII, preferiblemente un par de metales tales como níquel/molibdeno o cobalto/molibdeno.

El catalizador de hidrogenación es un catalizador soportado en níquel.

- 15 De acuerdo con una realización, la hidrogenación de los destilados desulfurados se realiza dentro de tres pasos incluyendo el paso de hidrogenación, luego el paso de separación para evaporar los productos gaseosos restantes y un paso de fraccionamiento.

De acuerdo con una realización, el paso de hidrogenación incluye tres etapas de hidrogenación a velocidad espacial líquido-horario (LHSV) que varía de 0,2 a 5h⁻¹. La tasa de tratamiento puede ser de 100 a 300 Nm³/tonelada de alimentación. El catalizador de hidrogenación puede comprender níquel sobre un portador de alúmina que tiene un área específica que varía entre 100 y 250 m²/g de catalizador, preferiblemente entre 150 y 200 m²/g de catalizador. La cantidad de catalizador en las tres etapas de hidrogenación es de acuerdo con el esquema 0,05-0,5/0,10-0,70/0,25-0,85, por ejemplo 0,07-0,25/0,15-0,35/0,4-0,78 y, más preferiblemente, 0,10-0,20/0,20-0,32/0,48-0,70. El primer reactor puede ser un reactor que retiene azufre.

20

- 25 El proceso puede comprender alternativamente dos pasos de hidrogenación, en donde la cantidad de catalizador en las dos etapas, de acuerdo con cantidades en peso es de 0,05- 0,5/0,5-0,95, preferiblemente 0,07-0,4/0,6-0,93 y más preferiblemente 0,10-0,20/0,80-0,90.

De acuerdo con una realización, el proceso comprende además una etapa de separación, por la cual el hidrógeno sin reaccionar se recupera y una corriente de destilado medio desulfurado hidrogenado se recupera y preferiblemente recicla a la entrada del proceso. El hidrógeno sin reaccionar puede reciclarse al menos en parte en la entrada del proceso o en la etapa de hidrogenación. La corriente de destilado medio desulfurado hidrogenado puede reciclarse parcialmente, al menos en parte, a la entrada o a la etapa de hidrogenación.

30

De acuerdo con una realización, la etapa de separación puede comprender al menos dos, preferiblemente tres separadores de gas-líquido por etapas de acuerdo con la presión decreciente.

- 35 De acuerdo con una realización, la presión en el último separador de gas-líquido puede ser aproximadamente la presión atmosférica.

El proceso además comprende un paso de prefraccionamiento de la alimentación baja en azufre antes de la hidrogenación, en fracciones que tienen un rango de ebullición de menos de 90°C, preferiblemente 80°C.

- 40 El proceso comprende además un paso de fraccionamiento de los productos hidrogenados en fluidos de rangos de ebullición definidos.

De acuerdo con una realización, el paso de prefraccionamiento debería llevarse a cabo a una presión de vacío de 10 a 50 mbar absolutos.

Los fluidos obtenidos por el proceso de la invención son fluidos de perforación usados, como disolventes industriales, en fluidos de recubrimiento, en explosivos, en formulaciones desmoldantes de hormigón, en adhesivos, en tintas de impresión, en fluidos para trabajo de metales, como fluidos de corte, como aceites de laminación, como fluidos dieléctricos, antioxidante en lubricantes industriales, como aceites diluyentes, en sellantes o formulación de polímeros con silicona, como depresores de la viscosidad en formulaciones de cloruro polivinílico plastificado, en resinas, como fluidos de protección de cultivos, en productos farmacéuticos, en polímeros usados en tratamiento con agua, fabricación de papel o pastas de impresión y disolventes de limpieza.

45

50 Dibujos

El dibujo adjunto es una representación esquemática de una unidad usada en la invención.

Descripción de realizaciones de la invención

La invención proporciona una combinación específica de un proceso de hidrodesulfuración profunda seguido por las condiciones de hidrogenación de bajo contenido de azufre, casi sin alimentaciones de azufre.

5 Una alimentación típica corresponderá a un destilado atmosférico desulfurado que comprende típicamente hasta 30%p. de aromáticos. Puede procesarse un contenido de aromáticos más alto, hasta 100%. Otras alimentaciones pueden procesarse posiblemente usando la presente invención tal como efluentes de unidades FCC, por ejemplo aceite de ciclo ligero desulfurado (LCO), pero preferiblemente en mezcla con algún destilado atmosférico después de la desulfuración.

10 Una alimentación bien conocida es destilado atmosférico desulfurado con un contenido de azufre disminuido hasta menos de 10 ppm por hidrodesulfuración profunda que en la invención se lleva a cabo usando una unidad de hidrodesulfuración que trabaja a presión alta por encima de 70 bar y temperatura alta sobre 300°C, preferiblemente variando entre 320 y 370°C en presencia de catalizador de desulfuración en un reactor de lecho fijo. El catalizador de hidrodesulfuración comprende un soporte de alúmina con al menos un par de metales del grupo VIII, preferiblemente un par de metales tales como níquel/molibdeno molibdeno o cobalto/molibdeno, siendo preferido níquel/molibdeno. La descripción de dichos procesos y unidades de desulfuración pueden encontrarse en "Procédés de transformation" de P leprince capítulo 16 de Technip editions ISBN 2-7108-0730-0 (volumen 3).

15 La alimentación de hidrogenación después de la desulfuración típicamente contiene menos de 3 ppm de azufre, pero pueden procesarse cantidades más altas, por ejemplo hasta 8 ppm. Se prefieren valores más bajos. No hay límite para el valor más bajo; en general el contenido de azufre es al menos 1 ppm. Por lo tanto, una alimentación de bajo contenido de azufre típica comprenderá 0,5 a 1,5 ppm de azufre.

20 Antes de ingresar a la unidad de hidrogenación, ocurre un prefraccionamiento. Tener un rango de ebullición más reducido que ingresa a la unidad permite tener un rango de ebullición más reducid en la salida. El rango de ebullición típico de los cortes prefraccionados es 220 a 310°C.

La alimentación se hidrogena entonces.

25 El hidrógeno que se usa en la unidad de hidrogenación es típicamente un hidrógeno de alta pureza, por ejemplo, con una pureza de más de 99%, aunque pueden usarse otros grados.

La hidrogenación ocurre en uno o más reactores. El reactor puede comprender uno o más lechos catalíticos. Los lechos catalíticos son en general lechos fijos.

30 La hidrogenación ocurre usando un catalizador. Los catalizadores de hidrogenación típicos incluyen a modo no taxativo: níquel, tungstato de níquel, molibdeno de níquel, molibdenato de níquel sobre portadores de sílice y/o alúmina o zeolitas. Un catalizador preferido se basa en Ni sobre un portador de alúmina que tiene un área específica que varía entre 100 y 250 m²/g de catalizador, preferiblemente entre 150 y 200 m²/g.

Las condiciones de hidrogenación son típicamente las siguientes:

60 a 160 bar, preferiblemente 100 a 150 bar y más preferiblemente 105 a 130 bar

35 Temperatura: 80 a 180°C, preferiblemente 120 a 170°C y más preferiblemente 130 a 160°C

Velocidad espacial líquido-horario (LHSV): 0,2 a 5 h⁻¹, preferiblemente 0,5 a 3, y más preferiblemente 0,8 a 1,5

Tasa de tratamiento de hidrógeno: 100 a 300 Nm³/tonelada de alimentación, preferiblemente 150 a 250 y más preferiblemente 160 a 200.

40 El uso de condiciones de presión alta, hidrogenación a temperatura baja y un catalizador que contiene Ni de hidrogenación efectiva, junto con altas tasas de tratamiento, en contraste con la técnica anterior, ofrece varias ventajas, en particular que no ocurre craqueo. Básicamente no ocurre hidrodesulfuración: las trazas de compuestos de azufre restantes están más bien retenidas en o sobre el catalizador más que descargadas como H₂S en el proceso de la técnica anterior. En las condiciones, el producto final, incluso con altos rangos de ebullición, típicamente por encima de 300°C o incluso por encima de 320°C, aun contiene muy bajo contenido de aromáticos: menos de 100 ppm.

45 El proceso de la invención puede llevarse a cabo en varias etapas. Puede haber dos o tres etapas, preferiblemente tres etapas. La primera etapa operará la retención de azufre, hidrogenación de básicamente todo lo insaturado y hasta aproximadamente 90% de hidrogenación de aromáticos. El flujo que sale del primer reactor básicamente no contiene azufre. En la segunda etapa la hidrogenación de los aromáticos continúa, y hasta 99% de los aromáticos se hidrogenan. La tercera etapa es una etapa de finalización, permitiendo contenidos de aromáticos tan bajos como 100 ppm o incluso menores tales como por debajo de 50 ppm o incluso por debajo de 30 ppm, incluso para productos de alto punto de ebullición.

ES 2 669 030 T3

Los catalizadores pueden estar presentes en cantidades variadas o básicamente iguales en cada reactor, por ejemplo para tres reactores de acuerdo con cantidades en peso de 0,05-0,5/0,10-0,70/0,25-0,85, preferiblemente 0,07-0,25/0,15-0,35/0,4-0,78 y más preferiblemente 0,10-0,20/0,20-0,32/0,48-0,70.

También es posible tener dos reactores en lugar de tres.

5 La primera etapa operará la retención de azufre, hidrogenación de básicamente todos los insaturados y hasta aproximadamente 90% de hidrogenación de aromáticos. El flujo que sale del primer reactor básicamente no contiene azufre. En la segunda etapa la hidrogenación de los aromáticos continúa y más del 99% de los aromáticos se hidrogenan, permitiendo que el contenido de aromáticos sea tan bajo como 100 ppm o incluso menos tal como por debajo de 50 ppm o incluso por debajo de 30 ppm, incluso para productos de alto punto de ebullición.

10 Los catalizadores pueden estar presentes en cantidades variadas o básicamente iguales en cada reactor, por ejemplo para dos reactores de acuerdo con cantidades en peso de 0,05-0,5/0,5-0,95, preferiblemente 0,07-0,4/0,6-0,93 y más preferiblemente 0,10-0,20/0,80-0,90.

15 También es posible que el primer reactor sea un reactor gemelo operado alternativamente en un modo de oscilación. Esto puede ser útil para cargar y descargar el catalizador: ya que el primer catalizador comprende el catalizador que está posicionado primero (básicamente todo el azufre está retenido en y/o sobre el catalizador) debería cambiarse a menudo.

Puede usarse un reactor, en cuyo caso se instalan dos, tres o más lechos catalíticos.

20 Puede ser necesario insertar enfriamientos en el reciclaje para enfriar efluentes entre los reactores o lechos catalíticos para controlar las temperaturas de reacción y por consiguiente equilibrio hidrotérmico de la reacción de hidrogenación. En una realización preferida, no hay necesidad de dicho enfriamiento.

25 En caso que el proceso haga uso de 2 o 3 reactores, el primer reactor actuará como una retención de azufre, como ya se indica especialmente para benzo y di benzotiofenos y sus derivados considerados como los compuestos más refractarios para la hidrodeshidrosulfuración profunda. Este primer reactor retendrá básicamente todo el azufre. Por lo tanto el catalizador se saturará muy rápidamente y puede renovarse cada tanto; cuando la regeneración o rejuvenecimiento no es posible para dicho catalizador saturado, el primer reactor se considera un reactor de sacrificio, cuyo tamaño y contenido de catalizador depende de la frecuencia de renovación de catalizador.

30 En una realización, el producto y/o el gas separado resultante se reciclan parcialmente en la entrada de las etapas de hidrogenación. Esta dilución ayuda a mantener la exotermicidad de la reacción dentro de límites controlados, especialmente en la primera etapa. El reciclaje también permite un intercambio térmico antes de la reacción y también un mejor control de la temperatura.

La corriente que sale de la unidad de hidrogenación contiene el producto hidrogenado e hidrógeno. Separadores de gas-líquido se usan para separar los efluentes en gas, permaneciendo principalmente hidrógeno y líquidos, principalmente hidrocarburos hidrogenados. El proceso puede llevarse a cabo usando tres separadores de gas-líquido, uno de presión alta, uno de presión media y uno de presión baja, muy cerca de la presión atmosférica.

35 El gas de hidrógeno que se recoge por encima de los separadores de gas-líquido puede reciclarse en la entrada de la unidad de hidrogenación o en diferentes niveles en las unidades de hidrogenación entre los reactores.

Debido a que el producto separado final está a presión aproximadamente atmosférica, es posible alimentar directamente la etapa de fraccionamiento, que se lleva a cabo preferiblemente a presión de vacío que es a aproximadamente entre 10 a 50 mbar, preferiblemente aproximadamente 30 mbar.

40 La etapa de fraccionamiento puede operarse de manera que varios fluidos de hidrocarburos pueden retirarse simultáneamente de la columna de fraccionamiento y cuyo rango de ebullición puede predeterminarse.

45 Los reactores de hidrogenación, los separadores y la unidad de fraccionamiento pueden conectarse por lo tanto directamente, sin tener que usar tanques intermedios, como es el caso en general en los documentos de la técnica anterior. Al adaptar la alimentación, especialmente los puntos de ebullición inicial y final de la alimentación, es posible producir directamente, sin tanques de almacenamiento intermedios, los productos finales con los puntos de ebullición inicial y final deseados. Más aún, esta integración de hidrogenación y fraccionamiento permite una integración térmica optimizada con un número reducido de equipo y ahorro de energía.

50 El proceso de la invención se divulgará como referencia al dibujo adjunto. La unidad completa comprende una unidad de hidrogenación 10, una unidad de separación 20 y una unidad de fraccionamiento 30 y una unidad de hidrodeshidrosulfuración 40.

La unidad de hidrodeshidrosulfuración 40 opera a una presión mayor que 70 bar, preferiblemente mayor que 85 bar. Dichas unidades comprenden dos reactores B1 y B2 que trabajan a temperaturas entre 330 y 360°C, la relación de tratamiento de hidrógeno para alimentar en la entrada siendo por ejemplo 100Nm³/m³ y LHSV que varía de 0,5 a 3 h⁻¹. La unidad comprende un separador de gas-líquido B3 y un conducto de reciclaje para el gas de hidrógeno

separado recuperado. Además, el producto hidrodesulfurado se depura en una unidad depuradora B4, en nafta, y un destilado medio hidrotratado recuperado de esta manera se envía a la unidad de hidrogenación, como alimentación de reacción.

5 La unidad de hidrogenación comprende aquí tres reactores 11, 12 y 13, conectados en serie. La alimentación de reacción ingresa al reactor 11 a través de la línea 1, y pasará entonces al segundo y eventualmente al tercer reactor. La corriente que se hizo reaccionar sale del reactor 13 a través de la línea 2. Es posible que parte del producto que se hizo reaccionar de la línea 2 se recicle a la entrada de los reactores de hidrogenación, pero se preferirá el modo representado en el dibujo. En la línea 2 ingresa un separador de presión alta 21 y sale por la línea 3. La línea 3 se divide en dos líneas, 4 y 5.

10 La línea 4 contiene la corriente reciclada. La corriente reciclada aún comprende hidrógeno. Esto se combina con la fuente de hidrógeno y alimentación y fluirá eventualmente a través de la línea 1. Un intercambiador de calor 6 se usa para ajustar la temperatura de la mezcla que ingresa a la unidad de hidrogenación.

15 La temperatura en los reactores es típicamente aproximadamente 150-160°C y la presión es típicamente aproximadamente 140 bar mientras que la velocidad espacial horaria es típicamente aproximadamente 0,8 y la tasa de tratamiento es típicamente aproximadamente 100 a 180 Nm³/tonelada de alimentación, dependiendo de la calidad de la alimentación.

La corriente que sale de la sección de hidrogenación 10 ingresará al primer separador de gas-líquido, la corriente que sale del primer separador se recicla parcialmente y se envía parcialmente al segundo separador. Esta relación de reciclaje es entre 2 y 20 típicamente aproximadamente 4 a aproximadamente 5.

20 El primer separador de gas-líquido es un separador de alta presión, operado a una presión en el rango por ejemplo de aproximadamente 60 a aproximadamente 160 bar, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 150 bar y especialmente a aproximadamente 100-120 bar.

25 El segundo separador de gas-líquido 22 es un separador de presión media, operado a una presión en el rango por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 bar, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 bar y especialmente a aproximadamente 27 bar.

Luego se usa un tercer separador de gas-líquido 23 de baja presión. Este tercer separador se opera preferiblemente a una presión en el rango, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a 5 bar, preferiblemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2 bar, y especialmente a aproximadamente presión atmosférica.

30 Un flujo de producto libre de hidrógeno se extrae a través de la línea 7 y se envía directamente a la columna de fraccionamiento.

La columna de fraccionamiento 31 se opera preferiblemente a presión de vacío, tal como aproximadamente 30 mbar absolutos. El perfil de temperatura de la columna se configura dependiendo de las propiedades de ebullición de los productos a recuperar.

35 Diferentes corrientes 32a, 32b, 32c, 32d, pueden extraerse de la parte superior a inferior de la columna, incluidos a niveles intermedios laterales.

Los productos finales se envían entonces al almacenamiento.

Los fluidos producidos de acuerdo con la invención poseen propiedades destacadas, punto de anilina o poder de solvencia, peso molecular, presión de vapor, viscosidad, condiciones de evaporación definidas para sistemas donde el secado es importante y tensión superficial definida.

40 Los fluidos producidos de acuerdo con la invención también presentan una seguridad mejorada, debido al contenido de aromáticos muy bajo, menor que 100 ppm, típicamente menor que 50 ppm y preferiblemente menor que 30 ppm. Esto los vuelve adecuados para su uso como disolventes fáciles de usar. Su baja densidad y baja viscosidad los vuelve más especialmente adecuados para fluidos de perforación.

45 El rango de ebullición del producto final es preferiblemente no mayor que 75°C, preferiblemente no mayor que 65°C, más preferiblemente no mayor que 50°C.

Los fluidos de la presente invención también tienen un contenido de azufre extremadamente bajo menor que 0,5 ppm, a un nivel demasiado bajo para ser detectado por los analizadores de bajo contenido de azufre generales.

50 Los fluidos producidos por la presente invención tienen una variedad de usos, por ejemplo, fluidos de perforación, disolventes industriales, en composiciones de pinturas, en explosivos, en tintas de impresión y como fluidos para trabajo de metales, tales como fluidos de corte, fluidos EDM (mecanizado por descarga eléctrica), antioxidantes, fluidos de recubrimiento y aceites de laminación de aluminio, y en formulaciones de desmoldado de hormigón. También pueden usarse en lubricantes industriales tales como amortiguadores, aceites aislantes, aceites hidráulicos, aceites de engranaje, aceites de turbina, aceites textiles y en fluidos de transmisión tales como fluidos

- de transmisión automática o formulaciones de caja de engranajes manual. En todos estos usos previstos, el rango de punto de ebullición inicial al punto de ebullición final se selecciona de acuerdo con el uso y la composición en particular. Los fluidos también son útiles como componentes en adhesivos, sellantes o sistemas de polímeros tales como sellantes de silicona, formulaciones de polímeros de silano modificadas donde actúan como aceites diluyentes y como depresores de la viscosidad para pastas PVC o formulaciones de Plastisol.
- 5 Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención también pueden usarse como disolventes nuevos y mejorados, particularmente como disolventes para resinas. La composición de disolvente-resina puede comprender un componente de resina disuelto en el fluido, comprendiendo el fluido de 5 a 95% en volumen total de la composición.
- 10 Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención pueden usarse en lugar de los disolventes usados actualmente para tintas, recubrimientos y similares.
- Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención también pueden usarse para disolver resinas tales como: a) acrílico-termoplásticas; b) acrílico-termoendurecibles; c) goma clorada; d) epoxi (ya sea una o dos partes); e) hidrocarburo (por ejemplo, olefinas, resinas de terpeno, ésteres de colofonia, resinas de petróleo, cumarona-indeno, estireno-butadieno, estireno, metil-estireno, vinil-tolueno, policloropreno, poliamida, cloruro polivinílico e isobutileno); f) fenólica; g) poliéster y alquídica; h) poliuretano y poliuretano modificado; i) silicona y silicona modificada (polímeros MS) j) urea; y k) polímeros vinílicos y acetato polivinílico.
- 15 Ejemplos del tipo de aplicaciones específicas para las cuales pueden usarse los fluidos y mezclas de fluido-resina incluyen recubrimientos, composiciones de limpieza y tintas. Para los recubrimientos la mezcla tiene preferiblemente un alto contenido de resina, un contenido de resina de 20% a 80% en volumen. Para las tintas, la mezcla preferiblemente contiene una concentración más baja de la resina, es decir, 5%-30% en volumen.
- 20 Pueden agregarse varios pigmentos o aditivos.
- Los fluidos producidos por la presente invención pueden usarse como composiciones de limpieza para la eliminación de hidrocarburos o en la formulación de recubrimientos o adhesivos.
- 25 Los fluidos también pueden usarse en composiciones de limpieza tales como para su uso al retirar tinta, más específicamente al retirar tinta de máquinas de impresión.
- En la industria de impresión offset es importante que la tinta pueda retirarse rápidamente y completamente de la superficie de impresión sin dañar los componentes de metal o forma de la máquina de impresión. Además existe una tendencia para requerir que las composiciones de limpieza no sean dañinas para el medio ambiente en el sentido que no contienen o contienen muy pocos compuestos orgánicos volátiles aromáticos y/o compuestos que contienen halógeno. Una tendencia adicional es que las composiciones cumplen con regulaciones de seguridad estrictas. Para cumplir con las regulaciones de seguridad, se prefiere que las composiciones tengan un punto de ignición no mayor que 62°C, más preferiblemente un punto de ignición de 90°C o mayor. Esto las hace muy seguras para su transporte, almacenamiento y uso. Se ha encontrado que los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención proporcionan un buen rendimiento ya que la tinta se puede retirar fácilmente mientras se cumplen estos requisitos.
- 30 Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención también son útiles como fluidos de perforación, tal como un fluido de perforación que tiene el fluido de esta invención como una fase de aceite continua. El fluido también puede usarse como una tasa de potenciador de penetración que comprende una fase acuosa continua que contiene el fluido producido de acuerdo con la presente invención dispersado en la misma.
- 40 Los fluidos usados para aplicaciones marinas o terrestres necesitan exhibir una biodegradabilidad aceptable, humana, ecotoxicidad, ecoacumulación y falta de credenciales de brillo visual para que los mismos se consideren como fluidos candidatos para el fabricante de fluidos de perforación. Además, los fluidos usados en usos de perforación necesitan poseer atributos físicos aceptables. Estos incluyen en general una viscosidad menor que 4,0 cSt a 40°C, un valor de ignición menor que 100°C y, para aplicaciones de clima frío, un punto de fluidez de -40°C o menor. Estas propiedades se han podido obtener típicamente a través del uso de fluidos sintéticos costosos, tales como polialfaolefinas hidrogenadas, así como olefinas internas insaturadas y alfa-olefinas lineales y ésteres. Sin embargo, las propiedades pueden obtenerse en algunos fluidos producidos de acuerdo con la presente invención.
- 45 Los fluidos de perforación pueden clasificarse como en base a agua o en base a aceite, dependiendo de si la fase continua del fluido es principalmente aceite o principalmente agua. Sin embargo, los fluidos en base a agua pueden contener aceite y los fluidos en base a aceite pueden contener agua y los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención son particularmente útiles como la fase aceitosa.
- 50 Los rangos de ebullición según ASTM D-86 típicamente preferidos para los usos de los fluidos son los disolventes de tinta de impresión (a veces conocidos como destilados) que tienen rangos de ebullición en los rangos de 235°C a 265°C, 260°C a 290°C y 280°C a 315°. Fluidos preferidos para su uso como fluidos de perforación tienen rangos de ebullición en los rangos de 195°C a 240°C, 235°C a 265°C y 260°C a 290°C. Fluidos preferidos para explosivos,
- 55

desmoldante de hormigón, lubricantes industriales, fluidos de transmisión y fluidos para trabajo de metales tienen rangos de ebullición en los rangos de 185°C a 215°C, 195°C a 240°C, 235°C a 365°C, 260°C a 290°C y 280°C a 325°C. Fluidos preferidos como diluyentes para sellantes tienen rangos de ebullición en los rangos de 195°C a 240°C, 235°C a 265°C, 260°C a 290°C, 280°C a 325°C. Fluidos preferidos como depresores de la viscosidad para plastisoles de cloruro polivinílico tienen rangos de ebullición en los rangos de 185°C a 215°C, 195°C a 240°C, 235°C a 265°C, 260°C a 290°C, 280°C a 315°C.

5

Fluidos preferidos como portadores para composición polimérica usados en tratamiento de aguas, operaciones de minería o pastas de impresión tienen rangos de ebullición en los rangos de 185°C a 215 ° C, 195°C a 240°C, 235°C a 265°C, 260°C a 290°C, 280°C a 315°C.

10 Para una aplicación farmacológica, los fluidos tienen rangos de ebullición en intervalos entre 275°C y 330°C.

Para composiciones de pintura y aplicaciones de limpieza, los rangos de ebullición más preferidos son en intervalos de 140 a 210°C y 180 a 220°C. Fluidos que muestran un punto de ebullición inicial por encima de 250°C y un punto de ebullición final cerca de 330°C o preferiblemente cerca de 290°C serán preferidos para formulaciones de recubrimientos VOC bajos.

15 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1.

La meta del este ejemplo es describir la preparación de fluidos de hidrocarburo de acuerdo con la presente invención y comparación con fluidos de hidrocarburo preparados de acuerdo con la técnica anterior tal como aquellos obtenidos por hidrogenación de destilado al vacío hidrocrackeado tales como los divulgados en las patentes WO3/074634 y WO03/074635. El destilado desulfurado desaromatizado preparado de acuerdo con estas patentes se fracciona en cortes Ti de intervalos de temperatura de 65°C.

20

En la presente invención, un destilado ligero de destilación atmosférica que tiene un rango de ebullición de 180°C a 300°C se ha desulfurado en un catalizador de soporte de níquel/molibdeno sobre alúmina a 88 bar a temperatura que varía de 330°C a 360°C a un LHSV de 2 h⁻¹ con la tasa de tratamiento anterior para obtener un producto intermedio con las siguientes características:

25

contenido de azufre: 0,5 ppm,

contenido aromático: 21,9 %p.

Densidad: 0,830.

30

El destilado ligero desulfurado se ha hidrogenado adicionalmente para ser desaromatizado en presencia de un catalizador de hidrogenación de níquel de acuerdo con la invención bajo presión de 105 bar, a una velocidad espacial líquido-horario (LHSV) de 1 h⁻¹ y a una temperatura entre 155 y 160°C. Luego el destilado desulfurado de hidrogenación resultante se fracciona en cortes Di que tienen un rango de temperatura de menos de 65°C.

La comparación entre los productos de la técnica anterior y aquellos de la presente invención muestra que:

35

- los productos de acuerdo con la invención son libres de azufre y presentan muy bajo contenido aromático
- el contenido aromático de los productos de acuerdo con la invención es mucho más bajo que aquellos de la técnica anterior (menos que 100 ppm en lugar de aproximadamente 2000 ppm para los rangos de ebullición más altos)
- la viscosidad y la densidad son mucho más bajas. Eso los hace muy adecuados para fluidos de perforación.

40

Además, la composición en términos de isoparafinas y naftenos son diferentes.

Ejemplo 2.

La meta del presente ejemplo es describir la preparación de fluidos de hidrocarburo de acuerdo con la presente invención usando dos o tres etapas de hidrogenación.

45

Condiciones operativas para el paso de hidrogenación que se realiza dentro de dos o tres etapas se proporcionan en la siguiente Tabla 2. La misma alimentación se ha tratado de acuerdo con los dos procesos posibles: es un destilado desulfurado profundo (obtenido mediante hidrodesulfurado profundo de una alimentación original que contiene 75% de destilado atmosférico y 25% de aceite de ciclo ligero o LCO) que tiene menos de 3 ppm de contenido de azufre y 25% de contenido de aromáticos total y un rango de destilación entre 220 y 350°C.

50

La tabla 2 también informa una relación entre las dos realizaciones, donde la relación representa la relación de ganancia técnica, tomando en cuenta el requisito de reemplazo del catalizador y los números de cierre de la unidad

ES 2 669 030 T3

de hidrogenación durante un periodo dado (en el ejemplo: cinco años operativos). La relación se expresa en % y es la suma del % dedicado al catalizador (donde un % alto es menos valioso que un % bajo) y el % dedicado a las detenciones de la unidad (nuevamente, donde un % alto es menos valioso que un % bajo). El % de catalizador expresa la necesidad de reemplazo (e indirectamente el costo) y el % de detenciones de la unidad expresa el número de detenciones necesarias (y por lo tanto también indirectamente el costo).

5

Tabla 2

	% de catalizador	Temperatura ° C		presión	Relación técnica		
		De entrada	De salida		Tres etapas / dos etapas		
	Relación en peso			Bar absolutos	Catalizador / año	detención de la unidad	Total
Dos etapas							
1er reactor	0,1	130	160	110	41%	53%	94%
2do reactor	0,9	157	161	105	3%	5%	6%
Tres etapas							
1er reactor	0,15	130	155	106	38%	35%	73%
2do reactor	0,3	155	158	105	3%	3%	6%
3er reactor	0,55	158	156,5	103	0,5%	0,5%	1%

De acuerdo con la tabla precedente, queda claro que podríamos reducir la relación técnica en 20%. Una ganancia económica similar también se alcanza al usar tres reactores en lugar de dos, debido a una reducción de costo de reemplazo de catalizador y números reducidos de unidades de hidrogenación apagadas en un periodo dado (en el ejemplo: cinco años operativos). Por lo tanto, el proceso de tres etapas ofrece una ventaja sobre el proceso de dos etapas.

10

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar fluidos de hidrocarburos de muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido aromático que contienen menos de 5 ppm de azufre y que tienen un contenido de aromáticos por debajo de 100 ppm que hierven en el rango de 100 a 400°C y que tienen un rango de ebullición no mayor que 75°C que comprende al menos los dos siguientes pasos sucesivos
- 5
- hidrosulfuración profunda (40, B1, B2) de destilado medio hasta menos de 10 ppm de azufre, en donde la hidrosulfuración de destilado medio se opera a una temperatura de reacción mayor que 300°C a una presión mayor que 70 bar en presencia de catalizador de desulfuración en un reactor de lecho fijo y
 - hidrogenación catalítica (10, 11, 12, 13) de destilados medios desulfurados (1) del paso precedente a una temperatura de 80 a 180°C y a una presión de 60 a 160 bar, con un catalizador soportado en níquel,
- 10
- en donde el destilado medio se emite de efluentes de unidad de destilación atmosférica o de efluentes de craqueo catalítico y unidad de destilación atmosférica, tal como destilados que hierven en el rango de 200°C a 380°C y en donde el destilado medio contiene menos de 70% de aromáticos,
- 15
- comprendiendo dicho proceso, además, un paso de prefraccionamiento (B3, B4) de la alimentación de bajo contenido de azufre antes del paso de hidrogenación en fracciones que tienen un rango de ebullición no mayor que 90°C y luego se someten a hidrogenación y a un paso de fraccionamiento (30) de los productos hidrogenados en fluidos que tienen un rango de ebullición no mayor que 75°C.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el destilado medio contiene más de 20% de aromáticos, preferiblemente más de 30%.
- 20
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde los fluidos hidrosulfurados hidrogenados contienen menos de 3 ppm de azufre, preferiblemente menos de 0,5 ppm.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la hidrosulfuración profunda de destilados se opera a una temperatura de reacción que varía entre 330 y 370°C, a una presión mayor que 80 bar, preferiblemente que varía entre 80 y 90 bar, en presencia de un catalizador de hidrosulfuración con una LHSV que varía entre 0,5 y 3h⁻¹.
- 25
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en el paso de hidrogenación, la velocidad espacial líquido-horario (LSHV) es de 0,2 a 5h⁻¹, preferiblemente 0,5 a 3, y más preferiblemente 0,8 a 1,5hr⁻¹
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en el paso de hidrogenación, la tasas de tratamiento es de 100 a 300 Nm³/tonelada de alimentación, preferiblemente 150 a 250 y más preferiblemente 160 a 200.
- 30
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en el paso de hidrogenación, el níquel se soporta en un portador de alúmina que tiene un área superficial específica que varía entre 100 y 250 m²/g de catalizador, preferiblemente entre 150 y 200 m²/g.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en el paso de hidrogenación, la temperatura es de 80 a 180°C, preferiblemente 120 a 160°C.
- 35
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde en el paso de hidrogenación, la presión es de 100 a 150 bar.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde en el paso de hidrogenación, la temperatura está por debajo de 180°C, preferiblemente por debajo de 160°C, y la presión está por encima de 60 bar, preferiblemente por encima de 100 bar, preferiblemente con una tasa de tratamiento por encima de 100, más preferiblemente por encima de 150 Nm³/tonelada de alimentación.
- 40
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la hidrogenación de destilados desulfurados se realiza en dos o tres etapas de hidrogenación (11, 12, 13), seguidas por un paso de separación (20) para evaporar los productos gaseosos restantes y un paso de fraccionamiento (30).
- 45
12. El proceso de la reivindicación 11, en donde la hidrogenación de destilados desulfurados se realiza dentro de tres pasos de hidrogenación, seguido por un paso de separación para evaporar los productos gaseosos restantes y un paso de fraccionamiento, en donde la cantidad de catalizador en las tres etapas de hidrogenación es de acuerdo con el esquema 0,05-0,5/0,1-0,7/0,25-0,85, y la primera etapa retiene azufre en un primer reactor.
- 50
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende, además, una etapa de separación (20) ubicada después del paso de hidrogenación (10) y antes del paso de fraccionamiento (30), por el cual el hidrógeno sin reaccionar se recupera y una corriente de destilado medio desulfurado hidrogenado (4) se recupera.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el paso de prefraccionamiento se lleva a cabo a una presión de vacío de 10 a 50 mbar absolutos.

