

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 228**

51 Int. Cl.:

C10G 45/44 (2006.01)

C10G 65/08 (2006.01)

C10G 45/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2010 PCT/IB2010/002966**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11061612**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2010 E 10803625 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2501785**

54 Título: **Procedimiento para la producción de fluidos hidrocarbonados que tienen un bajo contenido en compuestos aromáticos**

30 Prioridad:

20.11.2009 WO PCT/IB2009/056016

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

29.05.2018

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24 Cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**DAEMAT, FRANÇOIS;
GILLES, ANNE-ELINE y
MORVAN, GILDAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 670 228 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

Procedimiento para la producción de fluidos hidrocarbonados que tienen un bajo contenido en compuestos aromáticos

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a la producción de fluidos específicos que tienen un estrecho intervalo de ebullición y que tienen un contenido en compuestos aromáticos muy bajo y sus usos. La invención se refiere a las condiciones de hidrogenación.

Antecedentes de la invención

- 10 Los fluidos hidrocarbonados tienen un uso generalizado como disolventes, tal como en adhesivos, líquidos de limpieza, disolventes explosivos para revestimientos decorativos y tintas de impresión, aceites livianos para uso en aplicaciones tales como metalúrgicas o de desmoldeo y de lubricantes industriales, y en fluidos de perforación. Los fluidos hidrocarbonados también se pueden usar como aceites extensores en adhesivos y sistemas sellantes como selladores de silicona y como reductores de la viscosidad en formulaciones plastificadas de policloruro de vinilo y como vehículo en formulaciones poliméricas utilizadas como floculantes, por ejemplo, en tratamiento de agua,
- 15 operaciones mineras o fabricación de papel y también se utilizan como espesante para pastas de impresión. Los fluidos hidrocarbonados también se pueden usar como disolventes en una amplia variedad de otras aplicaciones, tales como reacciones químicas.

- 20 La naturaleza química y la composición de los fluidos hidrocarbonados varían considerablemente de acuerdo con el uso que se le dará al fluido. Las propiedades importantes de los fluidos hidrocarbonados son el intervalo de destilación determinado generalmente por ASTM D-86 o la técnica de destilación al vacío ASTM D-1160 utilizada para materiales más pesados, punto de inflamabilidad, densidad, punto de anilina determinado de acuerdo con ASTM D-611, contenido en compuestos aromáticos, contenido en azufre, viscosidad, color e índice de refracción. Los fluidos se pueden clasificar como parafínicos, isoparafínicos, desaromatizados, nafténicos, no desaromatizados y aromáticos.

- 25 Estos fluidos tienden a tener intervalos estrechos de punto de ebullición como lo indica un intervalo estrecho entre el punto de ebullición inicial (IBP, del inglés inicial boiling point) y el punto de ebullición final (FBP, del inglés final boiling point) de acuerdo con ASTM D-86. El punto de ebullición inicial y el punto de ebullición final se elegirán de acuerdo al uso que se le dará al fluido. Sin embargo, el uso de cortes estrechos proporciona el beneficio de un punto de inflamabilidad preciso que es importante por motivos de seguridad. El corte estrecho también aporta importantes propiedades de fluidos tales como un punto de anilina o potencia de solvencia y viscosidad mejor definidos, y condiciones de evaporación definidas para sistemas donde el secado es importante, y finalmente una tensión superficial mejor definida.
- 30

- 35 El documento de patente US-A-4.036.734 describe un procedimiento para convertir compuestos aromáticos en nafténicos. El procedimiento comprende dos etapas de hidrogenación. La primera etapa de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 204 a 315°C, una presión de 6,9 a 103,5 bares, una velocidad espacial horaria de líquido de 0,5 a 10 h⁻¹, y una velocidad de tratamiento de hidrógeno de 0,034 a 0,34 Nm³/litro de alimentación. El flujo que sale de la primera etapa comprende H₂S que se elimina y un disolvente que se hidrogena posteriormente en una segunda etapa. La primera etapa se lleva a cabo bajo condiciones de hidrosulfuración. La segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura de 149 a 315°C, una presión de 17,3 a 138 bares, una velocidad espacial horaria de líquido de 0,2 a 5 h⁻¹ y una velocidad de tratamiento de hidrógeno de 0,08 a 0,51 Nm³/litro de alimentación. El fluido resultante final se considera que tiene un intervalo de ebullición que puede ser de 272°C a 401°C, y contenidos en compuestos aromáticos de hasta 4,3% en peso, siendo 0,4% en peso el valor más bajo obtenido. El valor más bajo se obtiene para el disolvente que tiene el intervalo de ebullición más bajo.
- 40

- 45 Los documentos de patente WO-A-03/074634 y WO-A-03/074635 se refieren ambos a la producción de fluidos que comprenden al menos 40% de nafténicos y un estrecho intervalo de ebullición. En estos dos documentos de patente, la alimentación inicial es un gasóleo de vacío (VGO, del inglés vacuum gas oil), que luego se somete a hidrocrackeo. Un VGO típico se caracteriza por tener las siguientes propiedades:

Gravedad específica: 0,86-0,94;

- 50 Destilación ASTM D-1160: IBP 240-370°C, FBP 380-610°C (en este caso se usa ASTM D-1160 debido al alto punto de ebullición final);

% en peso 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;

% en peso 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%, un total de 16 a 27;

- 55 % en peso de parafinas: de 7 a 16%;

ES 2 670 228 T3

% en peso de isoparafinas: de 8 a 20%;

Azufre: de 1,75 a 3% en peso (medido por ASTM D-2622 usando fluorescencia de rayos X);

Este VGO luego se hidrocraquea formando una carga de alimentación.

5 Las cargas de alimentación tienen un bajo contenido en azufre, típicamente de 1 a 15 ppm en peso. Estas cargas de alimentación tienen también un bajo contenido en compuestos aromáticos, típicamente de 3 a 30% en peso (esto se dice que es inferior al intervalo típico de 15 a 40% en peso en la fabricación convencional de fluidos).

10 Se indica que el menor contenido en azufre puede evitar o reducir la necesidad de hidrodesulfuración profunda y también da como resultado una menor desactivación del catalizador de hidrogenación cuando se utiliza la hidrogenación para producir calidades desaromatizadas. El menor contenido en compuestos aromáticos también disminuye la severidad de la hidrogenación requerida cuando se producen calidades desaromatizadas, lo que permite eliminar el cuello de botella de las unidades de hidrogenación existentes o permite volúmenes de reactor más bajos para unidades nuevas.

Se indica además que los productos resultantes tienen un alto contenido en nafténicos, típicamente de al menos 40%, preferiblemente de al menos 60%.

15 Se determina que la hidrogenación del VGO hidrocraqueado funciona a una temperatura de 200°C, una presión de 27 bares, una velocidad espacial horaria de líquido de 1 h^{-1} , y una velocidad de tratamiento de 200 Nm^3/litro de alimentación.

20 Si bien estos dos documentos de patente indican que el producto final tiene un contenido muy bajo en compuestos aromáticos, el hecho es que los productos con alto punto de ebullición aún contienen una gran cantidad de compuestos aromáticos. Se determina que el producto que tiene un intervalo de ebullición de 237°C a 287°C contiene 42 ppm de compuestos aromáticos. Los otros tres productos que tienen intervalos de ebullición superiores (308°C-342°C, 305°C-364°C y 312°C-366°C) tienen contenidos en compuestos aromáticos de aproximadamente 2.000 ppm.

25 Por lo tanto, la producción de fluidos que tienen altos intervalos de ebullición, típicamente con un punto de ebullición inicial por encima de 300°C, junto con un contenido en compuestos aromáticos muy bajo, típicamente por debajo de 100 ppm, todavía no se enseña en la técnica anterior.

30 La patente de EE.UU. 5.654.253 describe un procedimiento de hidrogenación de polímeros aromáticos de alto peso molecular, tal como poliestireno y copolímeros de estireno-butadieno, comprendiendo dicho procedimiento la hidrogenación del polímero aromático de alto peso molecular, en presencia de un catalizador de hidrogenación metálico soportado sobre sílice, caracterizado porque la sílice tiene una distribución de tamaño de poro de tal modo que al menos 98 por ciento del volumen de poro está definido por poros que tienen un diámetro superior a 600 angstroms.

35 La patente de EE.UU. 3.767.562 describe un procedimiento para producir combustibles de aviación mediante la hidrogenación en dos etapas de una alimentación hidrocarbonada que tiene un intervalo de ebullición dentro del intervalo de temperatura de aproximadamente 150°C (300°F) a aproximadamente 290°C (550°F), y que está sustancialmente exenta de impurezas que contienen azufre, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

40 a. hacer pasar el material de alimentación en contacto concurrente con un gas rico en hidrógeno a través de una primera zona de hidrogenación hecha funcionar a una temperatura de aproximadamente 121°C (250°F) a aproximadamente 302°C (575°F) y a una presión elevada en contacto con un catalizador de hidrogenación hasta al menos hidrogenar parcialmente la alimentación;

b. retirar de dicha primera zona de hidrogenación un efluente en fase gaseosa que comprende hidrógeno y materiales líquidos vaporizados, y un líquido hidrocarbonado de líquido parcialmente hidrogenado;

45 c. hidrogenar el efluente hidrocarbonado líquido en una segunda zona de hidrogenación hecha funcionar a una temperatura de aproximadamente 93°C (200°F) a aproximadamente 260°C (500°F) a una presión elevada haciendo pasar un gas rico en hidrógeno, que tiene una temperatura sustancialmente menor que la del efluente hidrocarbonado líquido, al interior de la segunda zona de hidrogenación en contracorriente al efluente, en contacto con un catalizador de hidrogenación, y

d. extraer de dicha segunda zona de hidrogenación un efluente en fase gaseosa que comprende hidrógeno y materiales líquidos vaporizados y un efluente en fase líquida que comprende combustible de aviación.

50 La patente de EE.UU. 3.654.139 describe un procedimiento en el que un destilado a 60-250°C que contiene hasta 2% en peso de azufre y hasta 25% de compuestos aromáticos se desulfura catalíticamente con hidrógeno en una primera etapa para convertir la mayor parte del azufre en sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno se retira, la fracción se pone en contacto con níquel elemental soportado para retirar el sulfuro remanente en una segunda etapa

sin liberación de sulfuro de hidrogeno, sin hidrogenación de compuestos aromáticos, y sin hidrocraqueo, y la fracción desulfurada es hidrogenada sobre níquel elemental soportado en una tercera etapa.

5 El documento de patente EP 1447437 describe un procedimiento en el que una primera corriente de hidrocarburos que tiene un contenido en compuestos aromáticos de al menos 70% se somete a hidrodesulfuración con el fin de obtener una primera corriente con un contenido en azufre de menos de 50 ppm, y la etapa de hidrogenación. En este procedimiento, la primera corriente se dice que tiene un intervalo de destilación de 145-260°C, y el ejemplo contempla 142-234°C. También se indica que la corriente hidrogenada se puede fraccionar, por ejemplo, en cortes ligeros de 100-205°C, cortes medios de 170-270°C y cortes pesados de 200-400°C. Sin embargo, en el único ejemplo, no se produce el fraccionamiento. En este documento de patente EP 1447437 se sugiere la desulfuración y la hidrogenación de una fracción de aceite de ciclo liviano procedente de los efluentes de una unidad de FCC. Sin embargo, se muestra que incluso si el contenido en nafténicos es alto (86,5% en peso), lo que sugiere una buena solvencia, el contenido en compuestos aromáticos se mantiene en 100 ppm.

10 El documento de patente WO 01/083640 describe que algunos cortes específicos son cortes de gasóleo que resultan del hidrocraqueo de las cargas de petróleo sometiendo los cortes de gasóleo a una etapa de hidrogenación forzada para eliminar compuestos aromáticos seguida de fraccionamiento.

15 Por lo tanto, la invención pretende proporcionar un procedimiento para elaborar productos que tengan un contenido muy bajo en compuestos aromáticos, típicamente por debajo de 100 ppm, y esto incluso para productos que tengan un punto de ebullición inicial por encima de 300°C, especialmente para fluidos alifáticos (parafínicos y nafténicos).

Compendio de la invención

20 La invención proporciona un procedimiento para hidrogenar una alimentación baja en azufre de tipo diésel ligero, de tipo diésel pesado o de tipo aviación, que contiene menos de 15 ppm de azufre y menos de 70% de compuestos aromáticos de acuerdo con la reivindicación 1. De acuerdo con una realización, los fluidos contienen menos de 50 ppm, y más preferiblemente menos de 30 ppm de compuestos aromaticos.

25 De acuerdo con una realización, los fluidos tienen un intervalo de ebullición en el intervalo de 150 a 400°C, preferiblemente de 200 a 400°C.

De acuerdo con una realización, los fluidos tienen un intervalo de ebullición por debajo de 75°C y preferiblemente entre 40 y 50°C.

De acuerdo con una realización, los fluidos tienen un contenido en azufre de menos de 3 ppm, preferiblemente de menos de 0,5 ppm.

30 De acuerdo con una realización, la velocidad espacial horaria de líquido (LSHV, del inglés liquid hourly space velocity) es de 0,2 a 5 h⁻¹.

De acuerdo con una realización, la velocidad de tratamiento es de 100 a 300 Nm³/tonelada de alimentación.

El catalizador contiene níquel; preferiblemente el catalizador es un catalizador de níquel soportado.

35 De acuerdo con una realización, el catalizador comprende níquel soportado sobre un soporte de alúmina que tiene una superficie específica que varía entre 100 y 250 m²/g de catalizador, preferiblemente entre 150 y 200 m²/g.

De acuerdo con una realización, el procedimiento comprende tres etapas de hidrogenación. La cantidad de catalizador en las tres etapas de hidrogenación puede ser de acuerdo con el esquema de 0,05-0,5 / 0,10-0,70 / 0,25-0,85, por ejemplo, de 0,07-0,25 / 0,15-0,35 / 0,4-0,78 y lo más preferible de 0,10-0,20 / 0,20-0,32 / 0,48-0,70. En una realización, la primera etapa se lleva a cabo en un reactor de trampas.

40 De acuerdo con otra realización, el procedimiento comprende dos etapas de hidrogenación. La cantidad de catalizador en las dos etapas de hidrogenación puede ser de acuerdo con el esquema de 0,05-0,5 / 0,5-0,95, preferiblemente de 0,07-0,4 / 0,6-0,93 y lo más preferible de 0,10-0,20 / 0,80-0,90. En esta realización, la primera etapa se lleva a cabo en un reactor de trampas.

45 De acuerdo con una realización, la alimentación baja en azufre contiene menos de 8 ppm y preferiblemente menos de 5 ppm.

De acuerdo con una realización, la alimentación baja en azufre contiene menos de 30% de compuestos aromáticos.

De acuerdo con una realización, la alimentación baja en azufre contiene más de 20% de compuestos aromáticos, preferiblemente más de 30%.

50 De acuerdo con una realización, la alimentación con bajo contenido en azufre es gasóleo de vacío hidrocraqueado, opcionalmente en mezcla con efluentes de FCC y/o destilado atmosférico tratado con hidrógeno.

De acuerdo con una realización, el procedimiento comprende además una etapa de separación, mediante la cual se recupera el hidrógeno sin reaccionar y se recupera una corriente de producto hidrogenado, y preferiblemente se recicla a la entrada del procedimiento. El hidrógeno sin reaccionar se puede reciclar al menos en parte, a la entrada del procedimiento. La corriente de producto hidrogenado se puede reciclar al menos en parte, a la entrada del procedimiento. La etapa de separación puede comprender tres separadores organizados de acuerdo con la presión decreciente. La presión en el último separador puede ser aproximadamente la presión atmosférica.

De acuerdo con una realización, el procedimiento comprende además una etapa de prefraccionamiento de la alimentación baja en azufre antes de la hidrogenación, en fracciones que tienen un intervalo de ebullición de menos de 90°C, preferiblemente de menos de 80°C.

De acuerdo con una realización, el procedimiento comprende además una etapa de fraccionamiento de los productos hidrogenados en fluidos de intervalos de ebullición definidos. La etapa de fraccionamiento se puede llevar a cabo a una presión de vacío de 10 a 50 mbares absolutos.

En particular, los fluidos tienen:

- un contenido en nafténicos por debajo del 65% en peso, especialmente; por debajo del 60% e incluso por debajo del 40%; y/o

- un contenido en polinafténicos inferior al 40% en peso, especialmente inferior al 30% e incluso inferior al 20%, y/o

- un contenido en parafínicos superior al 30% en peso, especialmente superior al 40% e incluso superior al 50%; y/o

- un contenido en isoparafínicos superior al 25% en peso, especialmente superior al 35%, e incluso superior al 45%.

Los fluidos obtenidos mediante el procedimiento de la invención se usan como fluidos de perforación, como disolventes industriales, en fluidos de revestimiento, en explosivos, en formulaciones de desmoldeo de hormigón, en adhesivos, en tintas de impresión, en fluidos para metalurgia, como fluidos de corte, como aceites de laminación, como fluidos EDM, antioxidantes en lubricantes industriales, como aceites extensores, en formulaciones de selladores o de polímeros con silicón, como reductores de la viscosidad en formulaciones plastificadas de policloruro de vinilo, en resinas, como fluidos para la protección de cultivos, en productos farmacéuticos, en composiciones de pintura, en polímeros utilizados en el tratamiento de aguas, en la fabricación de papel o en pastas de impresión y disolventes de limpieza.

Dibujos

El dibujo anexo es una representación esquemática de una unidad utilizada en la invención.

Descripción de las realizaciones de la invención

La invención proporciona condiciones de hidrogenación específicas de alimentaciones bajas en azufre.

La alimentación baja en azufre contiene menos de 15 ppm de azufre,

Se prefieren valores menores. No hay límite para el valor menor; generalmente el contenido en azufre es de al menos 1 ppm. Por lo tanto, una alimentación típica baja en azufre comprenderá de 1 a 15 ppm de azufre.

La alimentación puede ser de cualquier tipo, incluida la alimentación que tiene un alto contenido en compuestos aromáticos.

Una alimentación típica corresponderá a VGO hidrocraqueado, que comprende típicamente de 3 a 30% en peso de compuestos aromáticos. Se puede procesar un mayor contenido en compuestos aromáticos, hasta en un 100%, como por ejemplo en la alimentación de aceite para ciclo ligero desulfurado (LCO, del inglés light cycle oil).

Una alimentación preferida es VGO hidrocraqueado.

Las descripciones de los procedimientos de hidrocraqueo se pueden encontrar en *Hydrocarbon Processing* de noviembre de 1996, páginas 124 a 128, *Hydrocracking Science and Technology*, 1996, y en los documentos de patente US 4.347.124, US 4.447.315, WO-A-99/47626.

La alimentación puede ser de tipo diésel ligero, de tipo diésel pesado o de tipo aviación.

Antes de entrar en la unidad de hidrogenación, puede tener lugar un prefraccionamiento. Tener un intervalo de ebullición más estrecho al entrar en la unidad permite tener un intervalo de ebullición más estrecho a la salida. Los intervalos de ebullición típicos de los cortes prefraccionados son de 150°C a 220°C, de 220 a 310°C.

A continuación, se hidrogena la alimentación.

ES 2 670 228 T3

El hidrógeno que se usa en la unidad de hidrogenación es típicamente un hidrógeno de alta pureza, por ejemplo, con una pureza de más del 99%, aunque se pueden usar otras calidades.

La hidrogenación tiene lugar es uno o más reactores. El reactor puede comprender uno o más lechos catalíticos. Los lechos catalíticos suelen ser lechos fijos.

5 La hidrogenación tiene lugar usando un catalizador que contiene níquel. Los catalizadores de hidrogenación típicos incluyen, pero no se limitan a: níquel, wolframato de níquel, molibdeno de níquel, molibdenato de níquel sobre soportes de sílice y/o de alúmina o zeolitas. Un catalizador preferido está basado en Ni y soportado sobre un soporte de alúmina, que tiene un superficie específica que varía entre 100 y 250 m²/g de catalizador, preferiblemente entre 150 y 200 m²/g.

10 Las condiciones de hidrogenación son generalmente las siguientes:

Presión: de 60 a 160 bares, preferiblemente de 100 a 150 bares, y lo más preferible de 115 a 140 bares.

Temperatura: de 80 a 180°C, preferiblemente de 120 a 160°C, y lo más preferible de 130 a 150°C.

Velocidad espacial horaria de líquido (LHSV): de 0,2 a 5 h⁻¹, preferiblemente de 0,5 a 3, y lo más preferible de 0,8 a 1,5.

15 Velocidad de tratamiento de hidrógeno: de 100 a 300 Nm³/toneladas de alimentación, preferiblemente de 150 a 250 y lo más preferible de 160 a 200.

El uso de altas presiones, condiciones de hidrogenación a baja temperatura y un eficaz catalizador de hidrogenación que contiene Ni, junto con altas velocidades de tratamiento, en contraste con la técnica anterior, ofrece varias ventajas, en particular que no se produce craqueo. No tiene lugar una hidrodesulfuración sustancial: los compuestos de azufre quedan más bien atrapados en o sobre el catalizador en lugar de eliminarse como H₂S en el procedimiento de la técnica anterior. En las condiciones, el producto final, incluso con altos intervalos de ebullición, típicamente por encima de 300°C o incluso por encima de 320°C, todavía contiene muy bajo contenido en compuestos aromáticos, típicamente menos de 100 ppm.

20

25 El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en varias etapas. Puede haber dos o tres etapas, preferiblemente tres etapas.

En primera etapa se lleva a cabo el atrapamiento de azufre, la hidrogenación de sustancialmente todos los insaturados, y hasta aproximadamente el 90% de la hidrogenación de aromáticos. El flujo que sale del primer reactor no contiene sustancialmente azufre. En la segunda etapa, la hidrogenación de los aromáticos continúa, y se hidrogena hasta el 99% de los compuestos aromáticos. La tercera etapa es una etapa de finalización, que permite contenidos de compuestos aromáticos tan bajos como de 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.

30

Los catalizadores pueden estar presentes en cantidades variables o sustancialmente 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 de 0,07-0,25 / 0,15-0,35 / 0,4-0,78 y lo más preferible de 0,10-0,20 / 0,20-0,32 / 0,48-0,70.

35 También es posible tener dos reactores en lugar de tres.

En primera etapa se lleva a cabo el atrapamiento de azufre, la hidrogenación de sustancialmente todos los insaturados, y hasta aproximadamente el 90% de la hidrogenación de aromáticos. El flujo que sale del primer reactor no contiene sustancialmente azufre. En la segunda etapa, la hidrogenación de los compuestos aromáticos continúa y más del 99% de compuestos aromáticos se hidrogenan, permitiendo contenidos de compuestos aromáticos tan bajos como de 100 ppm o incluso menores, por debajo de 50 ppm o incluso por debajo de 30 ppm, incluso para productos de alto punto de ebullición.

40

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

45 También es posible que el primer reactor esté formado por dos reactores gemelos hechos funcionar alternativamente en un modo de oscilación. Esto puede ser útil para la carga y descarga del catalizador: dado que el primer reactor comprende el catalizador que se envenena primero (sustancialmente todo el azufre está atrapado en y/o sobre el catalizador) se debe cambiar con frecuencia.

Se puede usar un reactor, en el que se instalan dos, tres o más lechos catalíticos.

50 Puede ser necesario insertar templado en el reciclo para enfriar los efluentes entre los reactores o los lechos catalíticos para controlar las temperaturas de reacción y, en consecuencia, el equilibrio hidrotérmico de la reacción de hidrogenación. En una realización preferida, no existe tal enfriamiento o templado intermedio.

- 5 En caso de que el procedimiento haga uso de 2 o 3 reactores, el primer reactor actuará como una trampa de azufre, especialmente para benzo y di benzotiofenos y sus derivados considerados como los compuestos de azufre más refractarios presentes en hidrocarburos refinados. Por lo tanto, este primer reactor atraparé sustancialmente todo el azufre. El catalizador se saturará así rápidamente y se podrá renovar de vez en cuando. Cuando la regeneración o el rejuvenecimiento no son posibles para dicho catalizador saturado, el primer reactor se considera como un reactor de sacrificio cuyo tamaño y contenido en catalizador dependen de la frecuencia de renovación del catalizador.
- 10 En una realización, el producto resultante y/o el gas separado se recicla o reciclan al menos parcialmente a 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 el intercambio de calor antes de la reacción y también un mejor control de la temperatura.
- 15 La corriente que sale de la unidad de hidrogenación contiene el producto hidrogenado e hidrógeno. Los separadores por evaporación instantánea se usan para separar los efluentes para formar gas, principalmente hidrógeno remanente, y líquidos, principalmente hidrocarburos hidrogenados. El procedimiento se puede llevar a cabo utilizando tres separadores de evaporación instantánea, uno de alta presión, uno de presión media y uno de baja presión, muy cerca de la presión atmosférica.
- 20 El gas de hidrógeno que se recoge en la parte superior de los separadores de evaporación instantánea se puede reciclar a la entrada de la unidad de hidrogenación o a diferentes niveles en las unidades de hidrogenación entre los reactores.
- Debido a que el producto final separado está a aproximadamente la presión atmosférica, es posible alimentar directamente la etapa de fraccionamiento, que se lleva a cabo preferiblemente a presión de vacío que está entre aproximadamente 10 y 50 mbar, preferiblemente a aproximadamente 30 mbar.
- 25 La etapa de fraccionamiento se puede llevar a cabo de manera que se puedan extraer varios fluidos hidrocarbonados simultáneamente de la columna de fraccionamiento, y que se pueda predeterminar el intervalo de ebullición de los mismos.
- 30 De este modo, los reactores de hidrogenación, los separadores y la unidad de fraccionamiento se pueden conectar directamente, sin tener que usar depósitos intermedios, como suele ser el caso en los documentos de patente de la técnica anterior. Al adaptar la alimentación, especialmente los puntos de ebullición inicial y final de la alimentación, es posible producir directamente, sin depósitos de almacenamiento intermedios, los productos finales con los puntos de ebullición inicial y final deseados. Además, esta integración de hidrogenación y fraccionamiento permite una integración térmica optimizada con un número reducido de equipos y ahorro de energía.
- El procedimiento de la invención se describirá por referencia al dibujo anexo. La unidad completa comprende una unidad de hidrogenación 10, una unidad de separación 20 y una unidad de fraccionamiento 30.
- 35 La unidad de hidrogenación comprende en este caso tres reactores 11, 12 y 13, conectados en serie. La alimentación de reacción entra en el reactor 11 a través de la línea 1, y pasará luego al segundo y finalmente al tercer reactor. La corriente reaccionada sale del reactor 13 a través de la línea 2. Es posible hacer que parte del producto reaccionado de la línea 2 se recicle a la entrada de los reactores de hidrogenación, pero se preferirá el modo representado en el dibujo. La línea 2 entra en el separador de alta presión 21, y sale por la línea 3. La línea 3 se divide en dos líneas, 4 y 5.
- 40 La línea 4 contiene la corriente reciclada. La corriente reciclada aún comprende hidrógeno. Esto se combina con la fuente de hidrógeno y alimentación, y eventualmente fluirá a través de la línea 1. Un intercambiador de calor 6 se usa para ajustar la temperatura de la mezcla que entra en la unidad de hidrogenación.
- 45 La temperatura en los reactores es típicamente de aproximadamente 150-160°C y la presión es típicamente de aproximadamente 140 bares mientras que la velocidad espacial horaria de líquido es típicamente de aproximadamente 0,8 y la velocidad de tratamiento es típicamente de 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 entrará en el primer separador de evaporación instantánea, la corriente que sale del primer separador se reciclará parcialmente y se enviará parcialmente al segundo separador. Esta relación de reciclado está entre 2 y 20 típicamente de aproximadamente 4 a aproximadamente 5.
- 50 El primer separador de evaporación instantánea es un separador de alta presión, hecho funcionar a una presión que varía, por ejemplo, de aproximadamente 60 a aproximadamente 160 bares, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 150 bares, y especialmente a aproximadamente 130-140 bares.
- El segundo separador de evaporación instantánea 22 es un separador de presión media, hecho funcionar a una presión que varía, por ejemplo, de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 bares, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 bares, y especialmente a aproximadamente 27 bares.

Luego se usa un tercer separador a baja presión 23. Este tercer separador se hace funcionar preferiblemente a una presión que varía, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a 5 bares, preferiblemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2 bares, y especialmente a aproximadamente la presión atmosférica.

5 Se extrae un flujo de producto exento de hidrógeno a través de la línea 7 y se envía directamente a la columna de fraccionamiento.

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

10 Las diferentes corrientes 32a, 32b, 32c, 32d, se pueden retirar desde la parte superior a la inferior de la columna, incluso a niveles laterales, intermedios.

Los productos finales se envían a almacenamiento.

Los fluidos producidos de acuerdo con la invención poseen propiedades excepcionales, en términos de punto de anilina o potencia de solvencia, peso molecular, presión de vapor, viscosidad, condiciones de evaporación definidas para sistemas en los que el secado es importante, y tensión superficial definida.

15 Los fluidos producidos de acuerdo con la invención también presentan una seguridad mejorada, debido al muy bajo contenido en compuestos aromáticos, menos de 100 ppm, típicamente menos de 50 ppm, y preferiblemente menos de 30 ppm. Esto los hace adecuados para su uso en fluidos para la protección de cultivos, así como en productos farmacológicos. Esto es especialmente útil para productos de alto punto de ebullición, típicamente productos que hierven en el intervalo de 300-400°C, preferiblemente de 320-380°C.

20 El intervalo de ebullición del producto final es preferiblemente no más de 75°C, preferiblemente no más de 65°C, más preferiblemente no más de 50°C.

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

25 Los fluidos producidos mediante la presente invención tienen una variedad de usos, por ejemplo, en fluidos de perforación, en disolventes industriales, en composición de pinturas, en explosivos, en tintas de impresión y en fluidos para metalurgia, tales como fluidos de corte, fluidos de mecanizado por descarga eléctrica (EDM, del inglés electro discharge machining), antioxidantes, fluidos de revestimiento y aceites de laminación de aluminio, y en formulaciones de desmoldeo de hormigón. También se pueden usar en lubricantes industriales tales como amortiguadores, aceites aislantes, aceites hidráulicos, aceites para engranajes, aceites para turbinas, aceites textiles
30 y en fluidos de transmisión tales como fluidos de transmisión automática o formulaciones de cajas de cambios manuales. En todos estos usos previstos, los intervalos del punto de ebullición inicial al punto de ebullición final se seleccionan de acuerdo con el uso y la composición particulares. Los fluidos también son útiles como componentes en adhesivos, selladores o sistemas de polímeros tales como selladores de silicona, polímeros de silano modificados en los que actúan como aceites extensores y como reductores de la viscosidad para las pastas de PVC o las
35 formulaciones de Plastisol.

Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención también se pueden usar como disolventes nuevos y mejorados, particularmente como disolventes para resinas. La composición de resina y disolvente puede comprender un componente de resina disuelto en el fluido, comprendiendo el fluido de 5 a 95% en volumen total de la composición.

40 Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención se pueden usar en lugar de los disolventes usados actualmente para tintas, revestimientos y similares.

Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención también se pueden usar para disolver resinas tales como: a) acrílica termoplástica; b) acrílica termoendurecible; c) caucho clorado; d) epoxi (de 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, policloruro de vinilo e isobutileno); f) fenólica; g) poliéster y alquido; h) poliuretano y poliuretano modificado; i) silicona y silicona modificada (polímeros MS); j) urea; y, k) polímeros de vinilo y poliacetato de vinilo.

Los ejemplos del tipo de aplicaciones específicas para las cuales se pueden usar los fluidos y las mezclas de fluidos y resinas incluyen revestimientos, composiciones de limpieza y tintas. Para los revestimientos, la mezcla tiene preferiblemente un alto contenido en resina, es decir, un contenido en resina de 20% a 80% en volumen. Para las tintas, la mezcla contiene preferiblemente una menor concentración de la resina, es decir, de 5% -30% en volumen.

Se pueden añadir diversos pigmentos o aditivos.

Los fluidos producidos por la presente invención se pueden usar como composiciones de limpieza para la eliminación de hidrocarburos.

Los fluidos también se pueden usar en composiciones de limpieza tal como para usar en la eliminación de tinta, más específicamente en la eliminación de tinta de la impresión.

5 En la industria de la impresión offset, es importante que la tinta se pueda retirar rápida y completamente de la superficie de impresión sin dañar los componentes metálicos o de goma de la máquina de impresión. Además, hay una tendencia a exigir que las composiciones de limpieza sean respetuosas con el medio ambiente y que no contengan o apenas contengan compuestos orgánicos volátiles aromáticos y/o compuestos que contienen halógenos. Otra tendencia es que las composiciones cumplan estrictas normas de seguridad. Con el fin de cumplir las normas de seguridad, se prefiere que las composiciones tengan un punto de inflamabilidad de más de 62°C, más preferiblemente un punto de inflamabilidad de 90°C o más. Esto los hace muy seguros para el transporte, almacenamiento y uso. Se ha descubierto que los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención proporcionan un buen rendimiento porque la tinta se elimina fácilmente al mismo tiempo que se cumplen estos requisitos.

15 Los fluidos producidos de acuerdo con esta invención también son útiles como fluidos de perforación, tal como un fluido de perforación que tiene el fluido de esta invención como una fase oleosa continua. El fluido también se puede usar como un potenciador de la velocidad de penetración que comprende una fase acuosa continua que contiene el fluido producido de acuerdo con esta invención disperso en la misma.

20 Los fluidos utilizados para aplicaciones en alta mar o en tierra deben mostrar propiedades aceptables de biodegradabilidad, toxicidad en humanos, eco-toxicidad, eco-acumulación y ausencia de brillo visual para que puedan ser considerados como fluidos elegibles por los fabricantes de fluidos de perforación. Además, los fluidos utilizados en usos de perforación deben poseer atributos físicos aceptables. Estos generalmente incluyen una viscosidad de menos de 4,0 mm²/s a 40°C, un valor de inflamabilidad de menos de 100°C y, para aplicaciones en clima frío, un punto de escurrimiento a -40°C o inferior. Estas propiedades típicamente sólo han sido posibles mediante el uso de fluidos sintéticos costosos tales como polialfaolefinas hidrogenadas, así como olefinas internas insaturadas y alfa-olefinas lineales y ésteres. Sin embargo, las propiedades se pueden obtener en algunos fluidos producidos de acuerdo con la presente invención.

25 Los fluidos de perforación se pueden clasificar en los basados en agua o los basados en aceite, dependiendo de si la fase continua del fluido es principalmente aceite o principalmente agua. Sin embargo, los fluidos basados en agua pueden contener aceite y los fluidos basados en aceite pueden contener agua, y los fluidos producidos de acuerdo con esta invención son particularmente útiles como la fase de aceite.

30 Los intervalos de ebullición según ASTM D-86 típicamente preferidos para los usos de los fluidos son de tal modo que los disolventes de tinta de impresión (a veces conocidos como destilados) tengan intervalos de ebullición que varíen de 235°C a 265°C, de 260°C a 290°C, de 280°C a 315°C y de 300°C a 355°C. Los fluidos preferidos para uso como fluidos de perforación tienen intervalos de ebullición que varían de 195°C a 240°C, de 235°C a 265°C y de 260°C a 290°C. Los fluidos preferidos para explosivos, desmoldeo de hormigón, lubricantes industriales, fluidos de transmisión y fluidos para metalurgia tienen intervalos de ebullición que varían de 185°C a 215°C, de 195°C a 240°C, de 235°C a 365°C, de 260°C a 290°C, de 280°C a 325°C y de 300°C a 360°C. Los líquidos preferidos como diluyentes para selladores tienen intervalos de ebullición que varían de 195°C a 240°C, de 235°C a 265°C, de 260°C a 290°C, de 280°C a 325°C o de 300°C a 360°C. Los fluidos preferidos como reductores de la viscosidad para los plastisoles de policloruro de vinilo tienen intervalos de ebullición que varían de 185°C a 215°C, de 195°C a 240°C, de 235°C a 265°C, de 260°C a 290°C, de 280°C a 315°C y de 300°C a 360°C.

Los fluidos preferidos como vehículo para la composición polimérica utilizada en tratamientos de aguas, en operaciones mineras o en pastas de impresión tienen intervalos de ebullición que varían de 185°C a 215°C, de 195°C a 240°C, de 235°C a 265°C, de 260°C a 290°C, de 280°C a 315°C y de 300°C a 360°C.

45 Los fluidos preferidos para la aplicación de protección de cultivos tienen intervalos de ebullición en intervalos entre 300 y 370°C, utilizándose dichos fluidos en combinación con fluidos hidrocarbonados tales como hidrocarburos tratados con tecnología Isodewaxing o cualquier hidrocarburo que tenga propiedades comparables tal como viscosidad.

Para la aplicación farmacológica, los fluidos tienen intervalos de ebullición que varían de 275°C a 330°C, de 290°C a 380°C y de 300 a 370°C.

50 Para composiciones de pintura y aplicaciones de limpieza, el intervalo de ebullición más preferido varía de 140 a 210°C, y de 180 a 220°C. Los fluidos que muestran un punto de ebullición inicial por encima de 250°C y un punto de ebullición final cercano a 330°C o preferiblemente cercano a 290°C se preferirán para formulaciones de revestimientos de bajo VOC.

Ejemplos

55 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

El objetivo del presente ejemplo es describir la preparación de fluidos hidrocarbonados de acuerdo con la presente invención y la comparación con fluidos hidrocarbonados preparados de acuerdo con la técnica anterior tales como los obtenidos por hidrogenación de destilado al vacío hidrocraqueado tal como se describe en las solicitudes de patente WO 03/074634 y/o WO 03/074635.

- 5 Los fluidos hidrocarbonados obtenidos de acuerdo con esta técnica anterior se obtuvieron por hidrocrqueo de destilado al vacío (en el intervalo de ebullición de 180°C a 450°C, que contiene 45% de compuestos aromáticos) bajo una presión de 142 a 148 bares en dos reactores, a 378°C y 354°C, respectivamente, en presencia de un catalizador. El destilado al vacío hidrocraqueado muestra un contenido en azufre de 3 a 8 ppm y un contenido en compuestos aromáticos de 3 a 30% en peso. El destilado hidrocraqueado se hidrogena a una presión de 2.700 kPa, a 200°C con una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 1 hora⁻¹, siendo la relación del flujo de hidrógeno con respecto al flujo de líquido igual a 200 Nm³/l.

El destilado desulfurado desaromatizado se fracciona en cortes Ti de intervalos de temperatura de ebullición de 65°C. Las características de estos cortes se proporcionan en la Tabla 1, a continuación.

- 15 De acuerdo con la presente invención, un destilado medio hidrocraqueado que tiene menos de 1 ppm de contenido en azufre y de 1 a 20% de compuestos aromáticos se ha hidrogenado sobre un catalizador de hidrogenación de níquel a una presión de 105 bares, a una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 1 h⁻¹, y a una temperatura de 155 a 160°C y a una velocidad de tratamiento como la anterior de acuerdo con la invención a través de unidades y procedimiento descritos en la misma dentro de tres reactores. A continuación, el destilado desulfurado hidrogenante resultante se fracciona en cortes Di que tienen un intervalo de temperatura de ebullición inferior a 65°C. Las características de estos cortes y los rendimientos de destilación reales se proporcionan en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1

Características	Unidades	Métodos	T1	T2	D1	D2	D3	D4	D5
Rendimiento de la destilación			0-40% en vol	40-95% en vol	2% en peso	22% en peso	22% en peso	35% en peso	15% en peso
Densidad a 15°C.	kg/m ³	ASTM D4052	842	798	820	816	815	815	817
Color Saybolt		ASTM D56		18	30	30	30	30	30
Azufre ppm	ppm	ASTM D5453			<<1 ppm	<<1 ppm	<<1 ppm	<<1 ppm	<<1 ppm
Destilación IBP	°C.	ASTM D86	237	305	200	230	250	275	300
Destilación FBP	°C.	ASTM D86	287	364	237	265	285	320	350
Punto de inflamabilidad	°C.	ASTM D93	100	154	76	103	112	135	157
Punto de anilina	°C.	ASTM D611	76	91	70,0	79	84	93	101
Viscosidad a 40°C.	mm ² /s	ASTM D445	3,0	7,7	1,7	2,4	2,8	4,1	6,0
Punto de escurrimiento °C.	°C.	ASTM D97	-40	-6		-50	-40	-18	-2
Compuestos aromáticos	ppm	Método UV	420	19.000	<20 ppm	<20 ppm	<20 ppm	<50 ppm	<100 ppm
naftenos	% en peso	Método GC	78,9	68,7	62,3	59,6	51,5	42,2	36,6

ES 2 670 228 T3

Características	Unidades	Métodos	T1	T2	D1	D2	D3	D4	D5
mononaftenos	% en peso	Método GC	25,3	24,8	24,1	26,0	22,7	21,6	18,7
polinaftenos	% en peso	Método GC	53,6	43,9	38,2	33,6	28,8	20,7	17,9
parafinas	% en peso	Método GC	21,1	29,3	37,7	40,5	48,5	57,8	63,4
iso-parafinas	% en peso	Método GC	15,1	23,2	32,8	35,0	41,0	48,6	52,4
n-parafinas	% en peso	Método GC	6,0	6,1	4,9	5,5	7,5	9,2	11,0

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

- los productos de acuerdo con la invención están exentos de azufre y presentan un contenido en compuestos aromáticos muy bajo

5 - el contenido en compuestos aromáticos de los productos de acuerdo con la invención es mucho más bajo que los de la técnica anterior (menos de 100 ppm en lugar de aproximadamente 2.000 ppm para los intervalos de ebullición más altos)

10 - el color Saybolt de más de 30, es necesario para muchas aplicaciones, tales como fluidos para la protección de cultivos y usos farmacológicos o masillas o selladores. No se obtiene con los productos de acuerdo con la técnica anterior para los intervalos de ebullición más altos.

Además, las composiciones en términos de isoparafinas y naftenos son diferentes.

Ejemplo 2

El objetivo del presente ejemplo es describir la preparación de fluidos hidrocarbonados de acuerdo con la presente invención usando dos o tres etapas de hidrogenación.

15 Las condiciones de funcionamiento para la fase 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 procedimientos posibles: es un destilado hidrocraqueado que tiene menos de 1 ppm de contenido en azufre y de 1 a 20 % de contenido total en compuestos aromáticos, y un intervalo de destilación de 210 a 350°C.

20 La Tabla 2 también recoge una relación entre las dos realizaciones, donde la relación representa la relación de ganancia técnica, teniendo en cuenta el requisito de reemplazo del catalizador y el número de paradas de la unidad de hidrogenación en un período determinado (en el ejemplo: cinco años de funcionamiento). 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 paradas de la unidad (nuevamente, donde un % alto es menos valioso que un % bajo). El % de catalizador expresa la necesidad de reemplazo (e indirectamente el coste) y el % de parada de la unidad expresa el número de paradas necesarias (y por lo tanto, también, indirectamente, el coste).

Tabla 2

	% de catalizador	Temperatura °C		Presión bares abs.	Relación técnica Tres etapas/Dos etapas		
		Dentro	Fuera		Catalizador /año	Parada de unidad	Total
Dos etapas							
1 ^{er} reactor	0,1	130	160	110	41%	53%	94%
2 ^o reactor	0,9	157	161	105	3%	5%	6%

Tres etapas							
1 ^{er} reactor	0,15	130	155	106	38%	35%	73%
2 ^o reactor	0,3	155	158	105	3%	3%	6%
3 ^{er} reactor	0,55	158	156,5	103	0,5%	0,5%	1%

De acuerdo con la tabla anterior, queda claro que se puede reducir la proporción técnica en un 20%. También se logra un beneficio económico similar al utilizar tres reactores en lugar de dos, debido a una reducción del coste de reemplazo del catalizador y un número reducido de paradas de las unidades de hidrogenación en un período determinado (en el ejemplo: cinco años de funcionamiento). Por lo tanto, el procedimiento de tres etapas ofrece una ventaja sobre el procedimiento de dos etapas.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para hidrogenar una alimentación baja en azufre de tipo diésel ligero, de tipo diésel pesado o de tipo aviación (1) que contiene menos de 15 ppm de azufre y menos de 70% de compuestos aromáticos, obteniéndose fluidos hidrocarbonados muy bajos en azufre y muy bajos en compuestos aromáticos que contienen menos de 5 ppm de azufre y tienen un contenido en compuestos aromáticos por debajo de 100 ppm, con un intervalo de ebullición de 100 a 400°C y que tiene un intervalo de ebullición no superior a 80°C, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5
- la etapa de hidrogenar catalíticamente dicha alimentación a una temperatura de 80 a 180°C y a una presión de 60 a 160 bares, en dos o tres etapas de hidrogenación (11, 12, 13) con un catalizador que contiene níquel, llevándose a cabo cada etapa de hidrogenación en un reactor; y
 - la etapa de fraccionamiento (31) de los productos hidrogenados para obtener fluidos de intervalos de ebullición definidos (32a, 32b, 32c, 32d).
- 10
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los fluidos tienen un intervalo de ebullición por debajo de 75°C y preferiblemente entre 40 y 50°C.
- 15
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) es de 0,2 a 5 h⁻¹, preferiblemente de 0,5 a 3, y lo más preferible de 0,8 a 1,5 h⁻¹
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la velocidad de tratamiento de hidrógeno es de 100 a 300 Nm³/toneladas de alimentación, preferiblemente de 150 a 250 y lo más preferible de 160 a 200.
- 20
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador comprende níquel soportado, preferiblemente soportado sobre un soporte de alúmina que tiene una superficie específica que varía entre 100 y 250 m²/g de catalizador, preferiblemente entre 150 y 200 m²/g.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura es de 80 a 180°C, preferiblemente de 120 a 160°C
- 25
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la presión es de 60 a 160 bares, preferiblemente de 100 a 150 bares.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la temperatura está por debajo de 180°C, preferiblemente por debajo de 160°C y la presión está por encima de 60 bares, preferiblemente por encima de 100 bares, preferiblemente con una velocidad de tratamiento por encima de 100, más preferiblemente por encima de 150 Nm³/tonelada de alimentación.
- 30
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento comprende tres etapas de hidrogenación, llevándose a cabo la primera etapa en un reactor de trampas, y la cantidad de catalizador en las tres etapas de hidrogenación es de acuerdo con el esquema de 0,05-0,5 / 0,10-0,70 / 0,25-0,85.
- 35
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la alimentación baja en azufre contiene menos de 8 ppm de azufre y preferiblemente menos de 5 ppm.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la alimentación baja en azufre contiene menos del 70% de compuestos aromáticos, preferiblemente menos del 30%.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la alimentación con bajo contenido en azufre es gasóleo de vacío hidrocraqueado, opcionalmente en mezcla con efluentes de FCC y/o destilado atmosférico tratado con hidrógeno.
- 40
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que además comprende una etapa de separación (21, 22, 23) situada después de la etapa de hidrogenación (11, 12, 13) y antes de la etapa de fraccionamiento (31) por lo que se recupera hidrógeno no reaccionado y se recupera una corriente de producto hidrogenado.
- 45
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que además comprende una etapa de prefraccionamiento de la alimentación con bajo contenido en azufre antes de la hidrogenación, obteniéndose fracciones con bajo contenido en azufre que tienen un intervalo de ebullición de menos de 90°C, preferiblemente de menos de 80°C, y luego se somete a hidrogenación.
- 50
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de fraccionamiento se lleva a cabo a una presión de vacío de 10 a 50 mbares absolutos.

