

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 443**

51 Int. Cl.:

C10G 45/48 (2006.01)

C10G 45/50 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

C10G 65/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2014 PCT/EP2014/073894**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15071160**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2014 E 14798751 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 3071673**

54 Título: **Uso de una alimentación mezcla de bajo contenido en azufre en un proceso para la producción de fluidos de hidrocarburos con un bajo contenido de compuestos aromáticos y de azufre**

30 Prioridad:
18.11.2013 FR 1361250

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2020

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

72 Inventor/es:
DUPUY, CAROLE

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

ES 2 741 443 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

Uso de una alimentación mezcla de bajo contenido en azufre en un proceso para la producción de fluidos de hidrocarburos con un bajo contenido de compuestos aromáticos y de azufre

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a la producción de fluidos de hidrocarburos, denominados en adelante fluidos específicos, que tienen un intervalo de ebullición limitado y que tiene un contenido de compuestos aromáticos muy bajo y sus usos. La invención se refiere a condiciones de hidrogenación de materia prima derivada de Gas a Líquidos (GTL) en la mezcla para la producción de los fluidos específicos.

Antecedentes de la técnica

- 10 Los fluidos de hidrocarburos tienen un uso extendido como disolventes tales como en adhesivos, líquidos de limpieza, disolventes explosivos, para recubrimientos decorativos y tintas de impresión, aceites ligeros para uso en aplicaciones tales como la extracción de metales, metalurgia o desmolde y lubricantes industriales y fluidos de perforación. Los fluidos de hidrocarburos también pueden utilizarse como aceites diluyentes en sistemas adhesivos y selladores tales como selladores de silicona y como depresores de la viscosidad en formulaciones de cloruro de polivinilo plastificado y como portador en la formulación de polímero utilizada como floculantes, por ejemplo, en el
15 tratamiento del agua, operaciones de minería o fabricación de papel y también pueden utilizarse como espesantes para pastas de estampación. Los fluidos de hidrocarburos también pueden utilizarse como disolventes en una amplia variedad de otras aplicaciones tales como las reacciones químicas.

- 20 La naturaleza química y composición de fluidos de hidrocarburos varía de forma considerable según el uso al que se le dé el fluido. Las propiedades importantes de fluidos de hidrocarburos son el intervalo de destilación determinado en general por la técnica de destilación al vacío ASTM D-86 o la ASTM D-1160 utilizadas para materiales más pesados, punto de inflamación, densidad, punto de anilina determinados por ASTM D-611, contenido de compuestos aromáticos, contenido de azufre, viscosidad, color e índice de refracción. Los fluidos pueden clasificarse como parafínicos, isoparafínicos, desaromatizados, nafténicos, no desaromatizados y aromáticos.

- 25 Estos fluidos tienden a tener intervalos de punto de ebullición limitados como se indica mediante un intervalo limitado entre el punto de ebullición inicial (IBP) y el punto de ebullición final (FBP) según ASTM D-86. El punto de ebullición inicial y el punto de ebullición final se elegirán según el uso al que se le dé el fluido. Sin embargo, el uso de cortes limitados proporciona el beneficio de un punto de inflamación limitado que es importante por razones de seguridad. El corte limitado también aporta propiedades de fluido importantes tales como un punto de anilina mejor definido o
30 poder de solvencia, luego viscosidad y condiciones de evaporación definidas para sistemas donde el secado es importante y finalmente, una tensión superficial mejor definida.

Para producir estos fluidos específicos, las materias primas preferidas son cortes de gasóleo específicos, tales como suministro con bajo contenido de azufre. Un suministro típico podría ser gasóleo de vacío por hidrocrqueo (VGO), por ejemplo.

- 35 Los suministros clásicos producidos en refinerías no pueden utilizarse debido a sus contenidos altos en azufre y compuestos aromáticos. Estos son muy pesados, además de que su densidad alta relativa no es favorable a nivel comercial. Además, el azufre es un tóxico para el catalizador de desaromatización y los compuestos aromáticos deben ser hidrogenados para obtener productos de alta pureza.

- 40 Si el contenido aromático inicial del suministro es muy alto o si las moléculas son resistentes, la etapa de desaromatización será difícil de llevar a cabo y los productos finales no tendrán especificaciones técnicas relevantes. Por lo tanto, es imposible utilizar un suministro de gasóleo clásico producido en refinerías aunque se encuentre ampliamente disponible en comparación con gasóleos específicos.

US 2002/193646 A1 describe un método para inhibir la oxidación de un producto Fischer Tropsch que comprende mezclar dicho producto con un hidrocarburo derivado del petróleo.

- 45 Un objetivo de la invención es proporcionar un proceso para preparar fluidos específicos, donde el proceso no requiera utilizar gasóleo de vacío por hidrocrqueo (HCVGO) como un suministro. Otro objetivo de la invención es proporcionar un proceso que utiliza una cantidad menor de gasóleo de vacío por hidrocrqueo en el suministro.

- 50 Otro objetivo de la invención es encontrar un proceso de hidrogenación con eficiencia mejorada. Eficiencia mejorada significa que para un contenido de compuestos aromáticos dado en la materia prima, el contenido de compuestos aromáticos en el producto hidrogenado es menor que el obtenido en los productos hidrogenados producidos por los procesos de hidrogenación de la técnica previa. En particular, el objetivo de la invención es encontrar un proceso que exhiba una eficiencia mejorada con respecto a la reducción del contenido de compuestos monoaromáticos.

Otro objetivo de la invención es encontrar un proceso de hidrogenación, en el que el catalizador de hidrogenación sea menos sensible a la desactivación.

Compendio de la invención

La invención se refiere al uso de un suministro mezclado con bajo contenido de azufre en un proceso de hidrogenación para reducir la sensibilidad del catalizador de hidrogenación a la desactivación según la reivindicación 1.

5 De forma sorprendente, el solicitante ha encontrado que los suministros de gasóleo clásico producidos en refinerías pueden procesarse y utilizarse para producir fluidos especiales al mezclarlos con cortes de hidrocarburos a partir de un proceso de gas a líquido.

10 El solicitante también ha encontrado de forma sorprendente que cuando el suministro mezclado se utiliza en el proceso de hidrogenación, luego el contenido de compuestos aromáticos en el fluido de hidrocarburos hidrogenado, especialmente el contenido de compuestos monoaromáticos, es menor que el que se obtiene cuando el suministro está desprovisto de un corte de hidrocarburos que se origina de un proceso de gas a líquido; el contenido de compuestos aromáticos en el suministro mezclado es el mismo que el del suministro desprovisto de un corte de hidrocarburos que se origina de un proceso de gas a líquido. Utilizar el suministro mezclado según la invención permite la reducción del contenido de compuestos aromáticos en el fluido de hidrocarburos hidrogenado.

15 Además, el solicitante ha observado que al utilizar el suministro mezclado en el proceso de hidrogenación permite la reducción de la sensibilidad del catalizador a la desactivación.

Según una realización, el suministro mezclado con bajo contenido de azufre contiene 5 a 95 % en peso de un corte de hidrocarburos que se origina de un proceso de gas a líquido, preferiblemente 20 a 80 % en peso y más preferiblemente 40 a 60 % en peso.

20 Según una realización, el suministro mezclado con bajo contenido de azufre contiene menos que 70 % de compuestos aromáticos, preferiblemente menos que 50 % y más preferiblemente menos que 30 %.

Según una realización, el suministro mezclado con bajo contenido de azufre contiene menos que 15 ppm de azufre, preferiblemente menos que 8 ppm y más preferiblemente menos que 5 ppm.

25 Según una realización, los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos tienen un punto de ebullición en el intervalo de 150 a 400°C, preferiblemente de 200 a 400°C.

Según una realización, los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos tienen un intervalo de ebullición por debajo de 80 °C y preferiblemente entre 40 y 50°C.

30 Según una realización, los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos contienen menos que 300 ppm de compuestos aromáticos, preferiblemente menos que 100 ppm, y más preferiblemente menos que 50 ppm.

Según una realización, los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos tienen un contenido de azufre menor que 5 ppm, preferiblemente menor que 3 ppm, más preferiblemente menor que 0,5 ppm.

35 Según una realización, el proceso comprende tres etapas de hidrogenación, preferiblemente en tres reactores separados.

Según una realización, el proceso comprende una etapa de prefraccionamiento del suministro mezclado con bajo contenido de azufre antes de la hidrogenación, en fracciones que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 150 a 250°C o en el intervalo de 220 a 330°C.

40 Según una realización, el proceso comprende además una etapa de fraccionamiento de los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos en fluidos de intervalos de ebullición definidos.

Según una realización, los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos producidos tienen:

45 - un contenido nafténico por debajo de 60 % en peso, especialmente por debajo de 50 % e incluso por debajo de 40 % y/o

- un contenido polinafténico por debajo de 30 % en peso, especialmente por debajo de 25 % e incluso por debajo de 20 % y/o

50 - un contenido parafínico por encima de 40 % en peso, especialmente por encima de 60 % e incluso por encima de 70 % y/o

- un contenido isoparafínico por encima de 20 % en peso, especialmente por encima de 30 % e incluso por encima de 40 %.

5 Estos contenidos son aquellos de los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos luego de la hidrogenación y antes del fraccionamiento en fluidos de intervalos de ebullición definidos.

Por fuera del alcance de la invención se describen fluidos de hidrocarburos nuevos que se pueden obtener mediante el proceso de la invención.

10 Por fuera del alcance de la invención se describe el uso de los fluidos de hidrocarburos como fluidos de perforación, como disolventes industriales, en fluidos de recubrimiento, en la extracción de metales, en minería, en explosivos, en formulaciones de desmolde de concreto, en adhesivos, en tintas de impresión, en fluidos de metalurgia, como fluidos de corte, como aceites de laminación, como fluidos por mecanizado de descarga eléctrica (EDM), anticorrosivos en lubricantes industriales, como aceites diluyentes, en formulaciones de selladores o polímeros con silicona, como depresores de la viscosidad en formulaciones de cloruro de polivinilo plastificado, en resinas, como fluidos de protección de afloramientos, en productos farmacéuticos, en composiciones de pintura, en polímeros utilizados en el tratamiento del agua, fabricación de papel o pastas de estampación y disolventes de limpieza.

Descripción de la figura

20 La Figura 1 representa la variación del contenido de compuestos monoaromáticos en ppm en peso como una función del tiempo para dos suministros. Un suministro es un diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial. El otro es una mezcla de 50/50 en peso de un gasóleo de gas a líquido (GTL) y el diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial utilizado en el primer suministro.

Descripción de las realizaciones de la invención

Para producir los fluidos específicos mediante el proceso de hidrogenación según la invención, la materia prima comprende una mezcla de:

- i) un corte de hidrocarburos que se origina de un proceso de gas a líquido en una mezcla con
- 25 ii) al menos uno que se selecciona del grupo que consiste en: un corte de hidrocarburos hidrodesoxigenado obtenido de la biomasa, un condensado de gas, un corte de hidrocarburos de origen fósil y mezclas de los mismos.

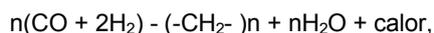
En una realización, la materia prima consiste solamente en una mezcla de:

- i) un corte de hidrocarburos que se origina de un proceso de gas a líquido en una mezcla con
- 30 ii) al menos uno que se selecciona del grupo que consiste en: un corte de hidrocarburos hidrodesoxigenado obtenido de la biomasa, un condensado de gas, un corte de hidrocarburos de origen fósil y mezclas de los mismos
- i) Corte de hidrocarburos que se origina de un proceso de gas a líquido:

35 Un proceso de gas a líquido (GTL) es un proceso de refinería que convierte el gas natural u otros hidrocarburos gaseosos en hidrocarburos de cadena más larga tales como suministros de gasolina o diésel. Los gases ricos en metano se convierten en combustibles sintéticos líquidos a través de conversión directa o a través de gas de síntesis como un intermediario, por ejemplo, utilizando el proceso de Fischer Tropsch, proceso de Metanol a Gasolina (MTG) o proceso de gas de síntesis a la gasolina plus (STG+). Para el proceso de Fischer Tropsch, los efluentes producidos derivan de Fischer-Tropsch.

40 "Derivado de Fischer-Tropsch" se refiere a que una composición de hidrocarburos es o deriva de un producto de síntesis de un proceso de condensación de Fischer-Tropsch. La reacción de Fischer-Tropsch convierte monóxido de carbono e hidrógeno en hidrocarburos de cadena más larga, usualmente

parafínicos:



45 en presencia de un catalizador apropiado y normalmente a temperaturas elevadas (p. ej. 125 a 300°C, preferiblemente 175 a 250°C) y/o presiones (p. ej., 5 a 100 bar, preferiblemente 12 a 50 bar). Hidrógeno: pueden emplearse relaciones de monóxido de carbono distintas a 2:1 si se desea. El monóxido de carbono e hidrógeno pueden ellos mismos obtenerse de fuentes orgánicas e inorgánicas, naturales o sintéticas, normalmente de gas natural o de metano obtenido de forma orgánica. Por ejemplo, también puede obtenerse de la biomasa o de carbón.

50 La composición de hidrocarburos recolectada que contiene una serie isoparafínica continua como se describe anteriormente puede obtenerse preferiblemente mediante hidroisomerización de una cera parafínica, preferiblemente seguida por desparafinado, tal como desparafinado de disolvente o catalítico. La cera parafínica es preferiblemente

una cera derivada de Fischer-Tropsch.

Los cortes de hidrocarburos pueden obtenerse directamente de la reacción de Fischer-Tropsch o indirectamente, por ejemplo, mediante el fraccionamiento de los productos de la síntesis de Fischer-Tropsch o preferiblemente de productos de la síntesis de Fischer-Tropsch hidrotratada.

5 El hidrotratamiento preferiblemente implica el hidro craqueo para ajustar el intervalo de ebullición (véase, p. ej., GB-B-2077289 y EP-A-0147873) y/o hidroisomerización, que puede mejorar las propiedades del flujo frío al aumentar la proporción de parafinas ramificadas. EP-A-0583836 describe un proceso de hidrotratamiento de dos etapas en el que un producto de la síntesis de Fischer-Tropsch se somete en primer lugar a la hidroconversión en condiciones de forma tal que no experimenta sustancialmente ninguna isomerización o hidro craqueo (este hidrogena los componentes olefínicos y que contienen oxígeno), y luego al menos parte del producto resultante se hidroconvierte en condiciones de forma tal que el hidro craqueo y la isomerización se llevan a cabo para producir un combustible de hidrocarburos sustancialmente parafínico. La o las fracciones de gasóleo deseadas pueden aislarse posteriormente, por ejemplo, mediante destilación.

15 Otros tratamientos posteriores a la síntesis, tales como la polimerización, destilación, craqueo-descarboxilación, isomerización e hidroconformado, pueden emplearse para modificar las propiedades de los productos de condensación de Fischer-Tropsch, como se describió, por ejemplo, en US-A-4125566 y US-A-4478955. Ejemplos de procesos de Fischer-Tropsch que, por ejemplo, pueden utilizarse para preparar la composición de hidrocarburos recolectada derivada de Fischer-Tropsch que se describió anteriormente, son los denominados Slurry Phase Distillate technology de Sasol, Procesos de Síntesis de Destilados Medios Shell y el proceso "AGC-21" Exxon Mobil. Estos y otros procesos se describen, por ejemplo, con más detalle en EP-A-7769 59, EP-A-668342, US-A-4943672, US-A-5059299, WO-A-9934917 y WO-A-9920720.

Normalmente, la materia prima de gas a líquido debe contener menos que 1 ppm de azufre como se mide según el método ASTM D5453, menos que 1 % en peso de compuestos aromáticos como se mide según el método IP391 y tienen una densidad menor o igual a 0,800 g/cm³ como se mide según el método ASTM D4052.

25 ii) Cortes de hidrocarburos de origen fósil, condensados de gas, cortes de hidrocarburos hidrodesoxigenados a partir de la biomasa:

30 a) Según la invención, el disolvente de origen biológico utilizado como materia prima en la mezcla puede producirse a partir de materias primas biológicas del grupo que consiste en aceites vegetales, grasas animales, aceites de pescado y mezclas de los mismos. Las materias primas biológicas adecuadas incluyen aceite de colza, aceite de canola, aceite de colza, aceite de pino, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, grasas animales tales como grasa, sebo, tocino, grasas alimentarias recicladas, materiales de partida producidos por modificación genética y materiales de partida biológicos producidos por microbios tales como algas y bacterias. Los productos de condensación, ésteres u otros derivados obtenidos de materias primas biológicas también pueden utilizarse como materiales de partida.

40 El disolvente de origen biológico se produce luego al utilizar, por ejemplo, un proceso que comprende primero una etapa de hidrodesoxigenación (HDO) para descomponer la estructura del éster biológico o constituyente de triglicéridos y para remover compuestos de oxígeno, fósforo y azufre, al hidrogenar de forma simultánea los enlaces olefínicos, seguido por la isomerización del producto entonces obtenido, ramificando, por lo tanto, la cadena de hidrocarburos y mejorando las propiedades de baja temperatura de la parafina. El producto puede, por ejemplo, fraccionarse para proporcionar las fracciones deseadas.

b) Según la invención, los suministros de refinería típicos pueden ser de cualquier tipo incluida la materia prima de la unidad de hidro craqueo destilado, pero también materia prima que tiene gran cantidad de compuestos aromáticos, tales como materia prima de diésel con ultra bajo contenido de azufre estándar, diésel pesado o tipo jet.

45 El diésel con ultra bajo contenido de azufre estándar contiene menos que 10 ppm de azufre como se mide según EN ISO 20846, tiene una densidad comprendida entre 0,820 y 0,845 g/cm³ como se mide según el método EN ISO 12185, y en general, cumple con los requerimientos del diésel Euro V según se define en la Normativa Europea 2009/30/ EC. Este se obtiene, en general, mediante una hidrodesulfuración severa de cortes de gasóleo de tramo recto de la destilación atmosférica.

50 Los suministros de refinería típicos también pueden hidro craquearse para obtener moléculas más cortas y simples mediante la adición de hidrógeno a alta presión en presencia de un catalizador. Las descripciones de procesos de hidro craqueo pueden encontrarse en Hydrocarbon Processing of November 1996 páginas 124 a 128, hydrocracking science and technology, 1996, US4347124, US4447315, WO-A-99/47626.

55 El suministro opcionalmente hidro craqueado luego se mezcla con el corte de hidrocarburos que se origina de un proceso de gas a líquido y/o condensado de gas y/o cortes de hidrocarburos hidrodesoxigenados a partir de la biomasa en una proporción de 5 a 95 % en peso de cortes de hidrocarburos GTL con respecto al peso del suministro, preferiblemente 20 a 80 % en peso y más preferiblemente 40 a 60 % en peso.

En realidad, la proporción de corte de hidrocarburos GTL puede adaptarse para tener como objetivo una densidad final de alrededor de 0,800 a 0,820 g/cm³ que es favorable a nivel comercial.

c) Condensados de gas:

5 Los condensados de gas se obtienen de gas natural. Son una mezcla de hidrocarburos líquidos con más de cuatro átomos de carbono por molécula. En condiciones naturales, un condensado de gas es una solución de hidrocarburos más pesados. El condensado de gas separado de gas natural a presión y/o temperatura reducida mediante condensación reversa es un líquido incoloro o ligeramente coloreado de densidad 700-800 kg/m³ que comienza a hervir a 30-70°C. La composición de un condensado de gas corresponde a aproximadamente la fracción de gasolina o queroseno de petróleo o a una mezcla de los mismos.

10 Idealmente, según la invención, las mezclas de dicha materia prima, aquí los suministros mezclados, deben contener menos que 15 ppm de azufre, preferiblemente menos que 8 ppm y más preferiblemente menos que 5 ppm como se mide según EN ISO 20846, menos que 70 % en peso de compuestos aromáticos, preferiblemente menos que 50 % en peso y más preferiblemente menos que 30 % en peso como se mide según el método IP391 o EN12916, y tienen una densidad inferior a 0,830 g/cm³ como se mide según el método EN ISO 12185.

15 Antes de entrar a la unidad de hidrogenación, puede tener lugar una etapa de prefraccionamiento en el caso donde se utilice un suministro de corte de gasóleo. Al tener un intervalo de ebullición más limitado que entra a la unidad, permite que haya un intervalo de ebullición más limitado en la salida. En efecto, intervalos de ebullición típicos de cortes prefraccionados son de 150°C a 250°C o 220 a 330°C mientras que los cortes sin una etapa de prefraccionamiento normalmente tienen un intervalo de ebullición de 150°C a 360°C.

20 Los suministros mezclados con bajo contenido de azufre opcionalmente prefraccionados luego son hidrogenados. El hidrógeno que es utilizado en la unidad de hidrogenación es normalmente un hidrógeno de alta pureza, p. ej., con una pureza de más del 99 %, aunque otros grados pueden utilizarse.

La hidrogenación se lleva a cabo en uno o más reactores. El reactor puede comprender uno o más lechos catalíticos. Los lechos catalíticos son, a menudo, lechos fijos.

25 La hidrogenación se lleva a cabo mediante el uso de un catalizador. Catalizadores de hidrogenación típicos incluyen de modo no taxativo: níquel, platino, paladio, renio, rodio, tungsteno de níquel, molibdeno de níquel, molibdeno, molibdenato de cobalto, molibdenato de níquel en portadores o zeolitas de sílice y/o aluminio. Un catalizador preferido es a base de Ni y se mantiene en un portador de aluminio, con un área de superficie específica que varía entre 100 y 200 m²/g de catalizador.

30 Las condiciones de hidrogenación son típicamente las siguientes:

- Presión: 50 a 160 bar, preferiblemente 100 a 150 bar y más preferiblemente 115 a 140 bar;

- Temperatura: 80 a 180°C, preferiblemente 120 a 160°C y más preferiblemente 130 a 150°C;

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

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

40 Los productos hidrogenados producidos según la invención tienen un contenido nafténico por debajo de 60 % en peso, especialmente, por debajo de 50 % e incluso por debajo de 40 %, un contenido polinafténico por debajo de 30 % en peso, especialmente por debajo de 25 % e incluso por debajo de 20 %, un contenido parafínico por encima de 40 % en peso, especialmente por encima de 60 % e incluso por encima de 70 % y/o un contenido isoparafínico por encima de 20 % en peso, especialmente por encima de 30 % e incluso por encima de 40 %. Estos contenidos son aquellos de los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos luego de la hidrogenación y antes del fraccionamiento en fluidos de los intervalos de ebullición definidos.

45 Sustancialmente ninguna hidrodesulfurización tuvo lugar: los compuestos de azufre están atrapados en o sobre el catalizador en lugar de ser liberados como H₂S en el proceso de la técnica previa. En las condiciones, el producto final, incluso con intervalos de ebullición altos, normalmente por encima de 300°C o incluso por encima de 320°C, aún contiene un contenido muy bajo de compuestos aromáticos, normalmente menos que 100 ppm.

50 El proceso de la invención puede llevarse a cabo en varias etapas. Puede haber dos o tres etapas, preferiblemente tres etapas, preferiblemente en tres reactores separados. La primera etapa operará el atrapamiento de azufre, hidrogenación de sustancialmente todos los compuestos insaturados y hasta alrededor de 90 % de hidrogenación de compuestos aromáticos. El flujo que sale del primer reactor no contiene sustancialmente azufre. En la segunda etapa la hidrogenación de los compuestos aromáticos continúa y hasta 99 % de los compuestos aromáticos son hidrogenados. La tercera etapa es una etapa de finalización, permitiendo un contenido de compuestos aromáticos tan bajo como 300 ppm o incluso menor tal como por debajo de 100 ppm o incluso por debajo de 50 ppm, incluso

para productos de alta ebullición.

Los catalizadores pueden estar presentes en cantidades variables o sustancialmente iguales, en cada reactor, p. ej., para tres reactores según las cantidades de 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.

- 5 También es posible tener dos reactores de hidrogenación en lugar de tres.

También es posible que el primer reactor esté hecho de reactores gemelos operados de manera alternativa en un modo ráfaga. Esto puede ser útil para la carga y descarga del catalizador: dado que el primer reactor comprende el catalizador que está posicionado en primer lugar (sustancialmente todo el azufre está atrapado en y/o sobre el catalizador) debería cambiarse a menudo.

- 10 Un reactor puede utilizarse, en el que se instalan dos, tres o más lechos catalíticos.

Puede ser necesario insertar sofocos en el reciclaje para enfriar efluentes entre los reactores o lechos catalíticos para controlar las temperaturas de reacción y consecuentemente el equilibrio hidrotérmico de la reacción de hidrogenación. En una realización preferida, no hay tal enfriamiento o sofoco intermedio.

- 15 En caso de que el proceso utilice 2 o 3 reactores, el primer reactor funcionará como una trampa de azufre, especialmente para benzo y dibenzotiofenos y sus derivados considerados como los compuestos de azufre más refractarios en cortes de gasóleo refinados. Por lo tanto, el primer reactor atraparé sustancialmente todo el azufre. El catalizador estará, por ende, saturado muy rápidamente y puede renovarse ocasionalmente. Cuando no es posible la regeneración o rejuvenecimiento para dicho catalizador saturado, el primer reactor se considera como un reactor de sacrificio en el que el tamaño y contenido del catalizador dependen de la frecuencia de renovación del catalizador.

- 20 En una realización, el producto resultante y/o gas separado es o son al menos parcialmente reciclados 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. El flujo que sale de la unidad de hidrogenación contiene el producto hidrogenado e hidrógeno. Los separadores vapor-líquido se utilizan para dividir efluentes en gas, principalmente hidrógeno remanente y líquidos, principalmente hidrocarburos hidrogenados. El proceso puede llevarse a cabo al utilizar tres separadores vapor-líquido, uno de alta presión, uno de media presión y otro de baja presión, muy cerca de la presión atmosférica.

- 25 El gas hidrógeno que es recolectado en la parte superior de los separadores vapor-líquido puede reciclarse a la entrada de la unidad de hidrogenación o a diferentes niveles en las unidades de hidrogenación entre los reactores.

Dado que el producto dividido final se encuentra alrededor de la presión atmosférica, es posible suministrar directamente la etapa de fraccionamiento que se lleva a cabo preferiblemente a presión de vacío que es alrededor de entre 10 a 50 mbar, preferiblemente alrededor de 30 mbar.

- 30 La etapa de fraccionamiento puede operarse de forma tal que diversos fluidos de hidrocarburos pueden retirarse simultáneamente de la columna de fraccionamiento y el intervalo de ebullición que puede predefinirse.

- 35 Por lo tanto, los reactores de hidrogenación, los separadores y la unidad de fraccionamiento pueden conectarse directamente, sin tener que utilizar tanques intermedios como es el caso, a menudo, en los documentos de la técnica previa. Al adaptar el suministro, especialmente los puntos de ebullición iniciales y finales del suministro, es posible producir directamente, sin tanques de almacenamiento intermedios, los productos finales con los puntos de ebullición iniciales y finales deseados. Además, esta integración de hidrogenación y fraccionamiento permite una integración térmica optimizada con una cantidad reducida de equipamiento y ahorros de energía.

La temperatura en los reactores es normalmente alrededor de 150-160°C y la presión es normalmente alrededor de 140 bar mientras que la velocidad espacial líquido horario es normalmente alrededor de 0,8 y la tasa de tratamiento es normalmente alrededor de 100 a 180 Nm³/ toneladas de suministro, dependiendo de la calidad del suministro.

- 40 Los fluidos producidos según el proceso de la invención poseen propiedades destacadas, en materia de 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.

- 45 Los fluidos producidos según el proceso de la invención tienen un intervalo de ebullición de 100 a 400°C también exhiben una seguridad aumentada, debido al contenido muy bajo de compuestos aromáticos, normalmente menor que 300 ppm, más preferiblemente menor que 100 ppm e incluso más preferiblemente menor que 50 ppm. Esto los hace más adecuados para uso en fluidos de protección de cultivos así como en productos farmacológicos. Esto es especialmente útil para productos de ebullición de alta temperatura, normalmente productos que hierven en el intervalo de 300-400°C, preferiblemente 320-380°C.

El intervalo de ebullición del producto final es preferiblemente no más que 80 °C, preferiblemente no más que 65°C,

más preferiblemente no más que 50°C.

Los fluidos preparados según el proceso de la presente invención también tienen un contenido extremadamente bajo de azufre, normalmente menor que 5 ppm, incluso menor que 3 ppm y preferiblemente menor que 0,5 ppm a un nivel muy bajo para ser detectado mediante los analizadores con bajo contenido de azufre usuales.

5 Los fluidos producidos por el proceso de la presente invención tienen una variedad de usos, por ejemplo, en fluidos de perforación, en fracturamiento hidráulico, en minería, en tratamientos de agua, en disolventes industriales, en composición de pintura, en explosivos, en tintas de impresión, en dispersantes de aceite, en la industria del procesamiento de alimentos y en fluidos de metalurgia, tales como fluidos de corte, fluidos por mecanizado de descarga eléctrica (EDM), anticorrosivos, fluidos de recubrimiento y aceites de laminación de aluminio y en formulaciones de desmolde de concreto. También pueden utilizarse en lubricantes industriales tales como amortiguadores, aceites de aislamiento, aceites hidráulicos, aceites de engranajes, aceites de turbina, aceites textiles y en fluidos de transmisión tales como fluidos de transmisión automáticos o formulaciones de caja de engranajes manual.

15 En todos estos usos previstos, el intervalo del punto de ebullición inicial (IBP) al punto de ebullición final (FBP) se selecciona según el uso particular y composición. Los fluidos también son útiles como componentes en sistemas de adhesivos, selladores o de polímero tales como selladores de silicona, polímeros de silano modificados donde funcionan como aceites diluyentes y como depresores de la viscosidad para pastas de cloruro de polivinilo (PVC) o formulaciones de Plastisol.

20 Los fluidos producidos según el proceso de la presente invención también pueden utilizarse 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, el fluido comprende 5 a 95 % por volumen total de la composición.

Los fluidos producidos según el proceso de la presente invención pueden utilizarse en lugar de disolventes utilizados actualmente para tintas, recubrimientos y similares.

25 Los fluidos producidos según el proceso de la presente invención también pueden utilizarse para disolver resinas tales como: acrílico-termoplástico, acrílico-termoestable, caucho clorado, epoxi (tanto una como dos partes), hidrocarburo (p. ej. olefinas, resinas de terpeno, ésteres resínicos, resinas de petróleo, cumarona-indeno, estireno-butadieno, estireno, metil-estireno, vinil-tolueno, policloropreno, poliamida, cloruro de polivinilo e isobutileno), fenólico, poliéster y alquídica, poliuretano y poliuretano modificado, silicona y silicona modificada (polímeros MS),
30 polímeros de área y de vinilo y acetato de polivinilo.

Ejemplos del tipo de aplicaciones específicas para las que los fluidos y mezclas de resina-fluidos puedan utilizarse incluyen recubrimientos, composiciones de limpieza y tintas. Para recubrimientos, la mezcla preferiblemente tiene un alto contenido de resina, es decir, un contenido de resina de 20 % a 80 % en volumen. Para tintas, la mezcla preferiblemente contiene una concentración menor de la resina, es decir, 5%-30 % en volumen.

35 En aun otra realización, diversos pigmentos o aditivos pueden agregarse.

Los fluidos producidos por el proceso de la presente invención pueden utilizarse como composiciones de limpieza para la remoción de hidrocarburos.

Los fluidos también pueden utilizarse en composiciones de limpieza tales como para el uso en la remoción de tinta, más específicamente en la remoción de tinta de la impresión.

40 En la industria de la impresión en offset, es importante que se pueda remover la tinta de forma rápida y a fondo desde la superficie de impresión sin dañar los componentes de metal o caucho de la impresora. Además existe una tendencia para exigir que las composiciones de limpieza sean ecológicas en cuanto a que no contengan o apenas contengan algún compuesto orgánico volátil aromático y/o compuestos que contengan halógeno. Otra tendencia es que las composiciones cumplan con normas de seguridad estrictas. Para cumplir con las normas de seguridad, se
45 prefiere que las composiciones tengan un punto de inflamación de más de 62°C, más preferiblemente un punto de inflamación de 90°C o más. Esto hace que sean seguras para el transporte, almacenamiento y uso. Se ha encontrado que los fluidos producidos según el proceso de la presente invención aportan un buen rendimiento en cuanto a que la tinta se remueve fácilmente mientras se cumplen estos requerimientos.

50 Los fluidos producidos según el proceso de la invención también son útiles como fluidos de perforación, tales como un fluido de perforación que tiene el fluido preparado mediante el proceso de esta invención como una fase de aceite continua. El fluido también puede usarse como un potenciador de la tasa de penetración que comprende una fase acuosa continua que contiene el fluido producido según el proceso de la invención esparcido en esta.

55 Los fluidos utilizados para aplicaciones marinas o terrestres necesitan demostrar biodegradabilidad aceptable, humana, ecotoxicidad, ecoacumulación y ausencia de referencias de brillo visuales para ser considerados como fluidos candidatos para el fabricante de fluidos de perforación. Además, los fluidos utilizados en usos de perforación

necesitan poseer atributos físicos aceptables. Estos generalmente incluyen una viscosidad menor que 4,0 mm²/s a 40°C, un valor de inflamación menor que 100°C, para aplicaciones de clima frío, un punto de fluidez a -40°C o menor. Estas propiedades solamente han sido normalmente alcanzables a través del uso de fluidos sintéticos caros tales como polialfaolefinas hidrogenadas así como olefinas internas insaturadas y olefinas alfa lineales y ésteres. Sin embargo, las propiedades pueden obtenerse en algunos fluidos según el proceso de la presente invención.

Los fluidos de perforación pueden clasificarse como a base de agua o a base de aceite, dependiendo si la fase continua del fluido es mayormente aceite o mayormente agua. Sin embargo, los fluidos a base de agua pueden contener aceite y los fluidos a base de aceite pueden contener agua y los fluidos producidos según el proceso de la invención son particularmente útiles como la fase de aceite.

Los intervalos de ebullición de ASTM D-86 normalmente preferidos para los usos de los fluidos son aquellos de disolventes de tinta de impresión (a veces conocidos como destilados) que tienen intervalos de ebullición en los intervalos de 235°C a 265°C, 260°C a 290°C, 280°C a 315°C y 300°C a 355°C. Los fluidos preferidos para el uso como fluidos de perforación tienen intervalos de ebullición en los intervalos de 195°C a 240°C, 235°C a 265°C y 260°C a 290°C. Los fluidos preferidos para explosivos, desmolde de concreto, lubricantes industriales, fluidos de transmisión y fluidos de metalúrgica tienen intervalos de ebullición en los intervalos de 185°C a 215°C, 195°C a 240°C, 235°C a 365°C, 260°C a 290°C, 280°C a 325°C y 300°C a 360°C. Los fluidos preferidos como diluyentes para selladores tienen intervalos de ebullición en los intervalos de 195°C a 240°C, 235°C a 265°C, 260°C a 290°C, 280°C a 325°C o 300°C a 360°C.

Los fluidos preferidos como depresores de la viscosidad para plastisoles de cloruro de polivinilo tienen intervalos de ebullición en los intervalos 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 y 300°C a 360°C.

Los fluidos preferidos como portadores para la composición polimérica utilizada en el tratamiento del agua, operación de minería o pastas de estampación tienen intervalos de ebullición en los intervalos 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 y 300°C a 360°C.

Los fluidos preferidos para la aplicación de la protección de afloramientos tienen intervalos de ebullición en el intervalo de 300 y 370°C, dichos fluidos se utilizan en combinación con fluidos de hidrocarburos tales como hidrocarburos isodesparafinados o cualquier hidrocarburo con propiedades comparables tales como viscosidad.

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

Para composiciones de pintura y aplicaciones de limpieza, los intervalos de ebullición más preferidos se encuentran en los intervalos de 140 a 210°C, y 180 a 220°C. Los 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 de bajo VOC.

Ejemplo

El siguiente ejemplo ilustra la invención de modo no taxativo.

Ejemplo 1

El objetivo del presente ejemplos es describir la preparación de fluidos de hidrocarburos según el proceso de la presente invención.

En la presente invención, un diésel con bajo contenido de azufre comercial (ULSD comercial con un contenido de azufre de 8 ppm, una densidad de 0,845 g/cm³, un contenido de compuestos aromáticos de 28 % en peso y un contenido de compuestos monoaromáticos de 22,7 % en peso se mezcla con un corte de gasóleo que se origina de un proceso de gas a líquido (gasóleo GTL) con un contenido de azufre inferior a 1 ppm, una densidad de 0,768 g/cm³, un contenido de compuestos aromáticos inferior a 1 % en peso, y un contenido de compuestos monoaromáticos de 563 ppm en una proporción 50/50 para obtener la mezcla A que tiene las siguientes características: 4 ppm de azufre, 14 % en peso de compuestos aromáticos, 11,4 % en peso de compuestos monoaromáticos y una densidad de 0,806 g/cm³.

La mezcla A luego es hidrogenada para ser desaromatizada en presencia de un catalizador de hidrogenación según el proceso de la invención a una presión de 130 bar, a una velocidad espacial líquido horario (LHSV) de 1 h⁻¹ y a una temperatura entre 155 y 160 °C. Luego el destilado desulfurizado hidrogenado resultante se fracciona en diferentes cortes, mostrando el principal las características indicadas en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Características	unidades	Métodos	Ejemplo 1
Densidad a 15°C	kg/m ³	ASTM D4052	808
Color saybolt		ASTM D56	>+30
Punto de inflamación	°C	ASTM D93	115
Contenido de azufre	ppm	ASTM D5453	< 1
IBP de destilación	°C	ASTM D86	252
FBP de destilación	°C	ASTM D86	328
Contenido de compuestos aromáticos	ppm	Método UV	85

Estos resultados muestran que el producto preparado según el proceso de la invención está libre de azufre y exhibe un contenido de compuestos aromáticos muy bajo. Sus propiedades hacen que sea muy adecuado para aplicaciones de fluidos de hidrocarburos.

- 5 La Figura 1 muestra la variación del contenido de compuestos monoaromáticos en el efluente luego de la etapa de hidrogenación para la mezcla A y el diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial único según el ejemplo.

Quando el diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial solo es hidrogenado, el contenido de compuestos monoaromáticos del efluente al comienzo de la hidrogenación es muy alto (alrededor de 100 ppm) y aumenta progresivamente hasta alrededor de 160 ppm 50 horas luego del comienzo de la hidrogenación.

- 10 En comparación, cuando la mezcla A está hidrogenada, el contenido de compuestos monoaromáticos en el efluente al comienzo de la hidrogenación es solamente 25 ppm. Permanece estable y muy bajo en el tiempo. En efecto, alcanza solamente alrededor de 40 ppm 50 horas luego del comienzo de la hidrogenación.

Estos resultados indican que:

- 15 1) al comienzo de la hidrogenación, el contenido de compuestos monoaromáticos por suministro es 4 veces menor que el del diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial único (25 ppm para el suministro A frente a 100 ppm para el diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial único). Este resultado es sorprendente dado que antes de la hidrogenación, el contenido de compuestos aromáticos para el suministro A fue solamente 2 veces menor que el del diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial único. En efecto, el contenido de compuestos monoaromáticos en el diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial único antes de la hidrogenación fue 28 %
20 en peso y el contenido de los contenidos de los compuestos monoaromáticos en la mezcla A antes de la hidrogenación fue de 14 % en peso. El proceso de hidrogenación es, por lo tanto, más eficiente cuando se aplica a la mezcla A que cuando se aplica al diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial único.

- 25 2) con el diésel con ultra bajo contenido de azufre comercial único, además de la imposibilidad de obtener las características deseadas del destilado desulfurizado hidrogenado con respecto al contenido de compuestos monoaromáticos, se observa una desactivación del catalizador fuerte. La desactivación del catalizador fuerte se indica por el hecho de que el contenido de compuestos monoaromáticos alcanza 150 ppm 50 horas luego del comienzo de la hidrogenación. En cambio para la mezcla A, el contenido de compuestos monoaromáticos permanece estable a alrededor de 40 ppm 20-50 horas luego del comienzo de la hidrogenación.

- 30 Estos resultados muestran la ventaja de agregar un corte de hidrocarburos que se origina de un proceso gas a líquido a un suministro que se selecciona del grupo que consiste en un corte de hidrocarburos hidroxigenado obtenido de la biomasa, un condensado de gas, un corte de hidrocarburos de origen fósil y mezclas de los mismos.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un suministro mezclado con bajo contenido de azufre en un proceso de hidrogenación para reducir la sensibilidad del catalizador de hidrogenación a la desactivación, en donde el suministro mezclado con bajo contenido de azufre contiene menos que 15 ppm de azufre y comprende una mezcla de:
- 5 i) un corte de hidrocarburos que se origina de un proceso de gas a líquido con
- ii) al menos uno que se selecciona del grupo que consiste en un corte de hidrocarburos hidrodesoxigenado obtenido de la biomasa, un condensado de gas, un corte de hidrocarburos de origen fósil y mezclas de los mismos; y en donde
- 10 dicho proceso de hidrogenación hidrogena el suministro mezclado con bajo contenido de azufre en fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos que contienen menos que 5 ppm de azufre y menos que 300 ppm de compuestos aromáticos y tienen un punto de ebullición en el intervalo de 100 a 400°C y un intervalo de ebullición de no más que 80°C, y dicho proceso comprende la etapa de hidrogenar catalíticamente dicho suministro a una temperatura de 80 a 180°C y a una presión de 50 a 160 bar.
- 15 2. El uso según la reivindicación 1, en donde el suministro mezclado con bajo contenido de azufre contiene 5 a 95 % en peso de un corte de hidrocarburos que se origina de un proceso de gas a líquido, preferiblemente 20 a 80 % en peso y más preferiblemente 40 a 60 % en peso.
3. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde el suministro mezclado con bajo contenido de azufre contiene menos que 70 % de compuestos aromáticos, preferiblemente menos que 50 % y más preferiblemente menos que 30 %.
- 20 4. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el suministro mezclado con bajo contenido de azufre contiene menos que 8 ppm de azufre y más preferiblemente menos que 5 ppm.
5. El uso según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en donde los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos tienen un punto de ebullición en el intervalo de 150 a 400°C, preferiblemente de 200 a 400°C.
- 25 6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos tienen un intervalo de ebullición por debajo de 80 °C, preferiblemente entre 40 y 50°C.
7. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos contienen menos que 100 ppm de compuestos aromáticos y más preferiblemente menos que 50 ppm.
- 30 8. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos tienen un contenido de azufre menor que 3 ppm, más preferiblemente menor que 0,5 ppm.
9. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el proceso comprende tres etapas de hidrogenación, preferiblemente en tres reactores separados.
- 35 10. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el proceso comprende una etapa de prefraccionamiento del suministro mezclado con bajo contenido de azufre antes de la hidrogenación, en fracciones con un punto de ebullición en el intervalo de 150 a 250°C o en el intervalo de 220 a 330°C.
- 40 11. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el proceso comprende una etapa de fraccionamiento de los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos en fluidos de los intervalos de ebullición definidos.
12. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde los fluidos de hidrocarburos con muy bajo contenido de azufre y muy bajo contenido de compuestos aromáticos así producidos tienen:
- 45 - un contenido nafténico por debajo de 60 % en peso, especialmente por debajo de 50 % e incluso por debajo de 40 % y/o
- un contenido polinafténico por debajo de 30 % en peso, especialmente por debajo de 25 % e incluso por debajo de 20 % y/o
- 50 - un contenido parafínico por encima de 40 % en peso, por encima de 60 % e incluso por encima de 70 %, y/o un contenido isoparafínico por encima de 20 % en peso, especialmente por encima de 30 % e incluso por encima de 40 %.

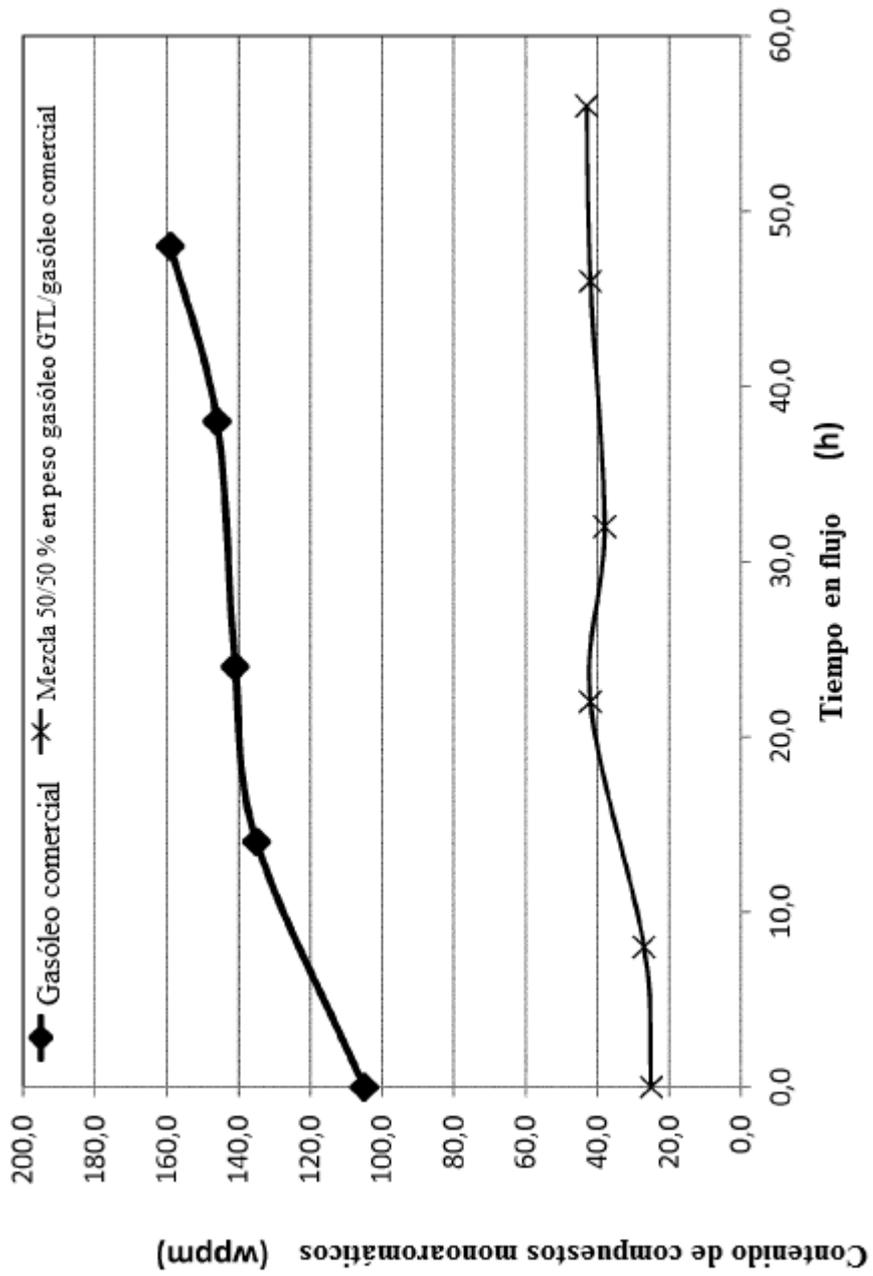


Figura 1