



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 340 253**

(51) Int. Cl.:

C10G 65/04 (2006.01)

C10G 65/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01958156 .0**

(96) Fecha de presentación : **23.07.2001**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1307526**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2003**

(54) Título: **Procedimiento flexible de producción de bases de aceites y de destilados medios a partir de carga que contiene heteroátomos.**

(30) Prioridad: **26.07.2000 FR 00 09812**

(73) Titular/es: **INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE**
1 & 4 avenue de Bois Préau
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2010

(72) Inventor/es: **Benazzi, Eric;**
Gueret, Christophe;
Marion, Pierre y
Billon, Alain

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2010

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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).

ES 2 340 253 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento flexible de producción de bases de aceites y de destilados medios a partir de carga que contiene heteroátomos.

La presente invención describe un procedimiento mejorado de fabricación de aceites de base de muy alta calidad es decir que poseen un elevado índice de viscosidad (VI), una baja cantidad de compuestos aromáticos, una buena estabilidad UV y un punto de flujo bajo, a partir de secciones petroleras que tienen un punto inicial de ebullición superior a 340°C, eventualmente de manera simultánea con una producción de destilados medios (gasóleos, particularmente queroseno) de muy alta calidad, es decir que poseen una baja cantidad de compuestos aromáticos y un bajo punto de flujo.

Más precisamente, la invención se refiere a un procedimiento flexible de producción de bases de aceites y de destilados medios a partir de una carga que contiene heteroátomos (por ejemplo, N, S, O... y preferentemente sin metales), es decir que contiene más de 200 ppm en peso de nitrógeno y más de 500 ppm en peso de azufre. El procedimiento comprende al menos una etapa de hidrofinado, al menos una etapa de desparafinado catalítico sobre zeolita y al menos una etapa de hidroacabado.

Técnica anterior

La patente de Estados Unidos 5.976.354 describe un procedimiento de producción de aceites que comprende estas tres etapas.

La primera etapa realiza la desnitrigenación y la desulfuración de la carga en presencia de un catalizador a base de metal no noble de los grupos VIII y/o VI B y de soporte de alúmina o sílice-alúmina, preparándose los catalizadores preferidos por impregnación del soporte preformado.

Después de la decantación de los gases, el efluente obtenido, se trata en la etapa de desparafinado catalítico sobre un catalizador a base de zeolita ZSM-5, ZSM-35 o un tamiz molecular de tipo SAPO, conteniendo del mismo modo el catalizador al menos un metal catalítico hidrogenante. El procedimiento concluye mediante una etapa de hidroacabado para realizar la saturación de los compuestos aromáticos usando un catalizador que comprende óxidos de Pt y Pd sobre alúmina o bien usando un catalizador preferido a base de zeolita Y.

En una comunicación del D.V. Ley del 7^a Encuentro Tecnológico de Refinería de Bombay, 6-8 diciembre 1993, se describe un procedimiento de producción de aceites y de destilados medios.

Este comprende una primera etapa de hidrocraqueo que realiza una desnitrigenación, un craqueo de compuestos de bajo VI (índice de viscosidad) y una reordenación (saturación de compuestos aromáticos, apertura del ciclo nafténico) que produce compuestos de elevado VI. Esta etapa se realiza en presencia de un catalizador de tipo cogel que presenta una fuerte dispersión uniforme de los elementos hidrogenantes y una distribución única de los tamaños de los poros. Se dice que dichos catalizadores son claramente superiores a los catalizadores obtenidos por impregnación del soporte. Un ejemplo es el catalizador ICR106. El efluente obtenido se destila, las secciones nafta, turbocombustible, diesel se separan así como los gases y las fracciones restantes (aceites neutros y aceites residuales) se tratan por desparafinado catalítico.

En esta etapa se realiza una isomerización de n-parafinas sobre un catalizador ICR 404. El procedimiento concluye igualmente mediante una etapa de hidroacabado.

No se proporciona ninguna otra información sobre la aplicación de etapas de desparafinado y de hidroacabado. Se ha indicado que el VI del aceite final aumenta de acuerdo con la cantidad de cera de la carga y de acuerdo con la severidad del hidrocraqueo.

La patente de Estados Unidos 4.699.707 describe un procedimiento que permite producir bases de aceites a partir de una carga particular de tipo "shale oil" (esquisto bituminoso). El procedimiento aplica sucesivamente las etapas de hidrotratamiento de desparafinado catalítico y de hidrogenación. En la etapa de desparafinado catalítico, el catalizador que se aplica es a base de silicalita o de zeolita del tipo ZSM-5.

Objeto de la invención

La firma solicitante ha dirigido sus esfuerzos de investigación sobre la puesta a punto de un procedimiento mejorado de fabricación de aceites lubricantes y particularmente aceites de muy alta calidad.

La presente invención se refiere por tanto a un encadenamiento de procedimientos para la fabricación conjunta de aceites de bases de muy alta calidad y de destilados medios (gasóleos particularmente) de muy alta calidad, a partir de secciones petroleras que tienen un punto inicial de ebullición superior a 340°C. Los aceites obtenidos poseen un elevado índice de viscosidad VI, una baja cantidad de compuestos aromáticos, una baja volatilidad, una buena estabilidad UV y un punto de flujo bajo.

ES 2 340 253 T3

La presente solicitud propone un procedimiento alternativo a los procedimientos de la técnica anterior que, mediante una elección particular de los catalizadores y de las condiciones, permite producir aceites y destilados medios de buena calidad en condiciones suaves y con duraciones de ciclo considerables.

5 En particular y de manera contraria a los encadenamientos de los procedimientos habituales u obtenidos en la técnica anterior, este procedimiento no está limitado en la calidad de los productos de aceites que permite obtener, en particular, una elección juiciosa de las condiciones operativas permite obtener aceites blancos medicinales (es decir de excelentes calidades).

10 El objeto de la solicitud se define en la formulación de las reivindicaciones independientes.

Las reivindicaciones dependientes contienen características adicionales de la invención.

15 Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de aceites y destilados medios a partir de una carga que contiene más de 200 ppm en peso de nitrógeno y más de 500 ppm en peso de azufre y en el que al menos el 20% del volumen hierve por encima de 340°C, la carga se selecciona del grupo constituido por destilados al vacío obtenidos de la destilación directa del producto crudo o de unidades de conversión, residuos de hidrocráqueo, destilados al vacío que provienen de la desulfuración o de la hidroconversión de residuos atmosféricos o de residuos al vacío, de aceites desasfaltados o sus mezclas, que incluye las siguientes etapas:

20 (a) hidrofinado de la carga, realizado a temperatura de 330°C-450°C, a una presión de 5-25 MPa, con una velocidad espacial de $0,1\text{-}10\text{h}^{-1}$ en presencia de hidrógeno en la proporción volumétrica hidrógeno/hidrocarburo de 100-2000, y en presencia de un catalizador amorfo que comprende un soporte y al menos un metal no noble del grupo VIII, al menos un metal del grupo VI B y al menos un elemento dopante seleccionado del grupo formado por fósforo, boro y silicio.

25 (b) a partir del efluente obtenido en la etapa (a) separación de al menos los gases y los compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C, incluyendo facultativamente una destilación al vacío,

30 (c) desparafinado catalítico de al menos una parte del efluente obtenido en la etapa (b) y que contiene compuestos de punto de ebullición superior a 340°C, realizado a una temperatura de 200-500°C, a una presión total de 1-25 MPa, con una velocidad volumétrica horaria de $0,054\text{-}50\text{ h}^{-1}$ con 50-20001 de hidrógeno/l de carga, y en presencia de un catalizador que comprende al menos un elemento hidro-deshidrogenante y al menos un tamiz molecular, seleccionado del grupo de zeolitas formado por Ferrierita, UN-10, EU-13, EU-1, ZSM-48,

35 (d) hidroacabado de al menos una parte del efluente obtenido en la etapa (c) realizado a una temperatura de 180-400°C, a una presión de 1-25 MPa, con una velocidad volumétrica horaria de $0,05\text{-}100\text{ h}^{-1}$, en presencia de 50-20001 de hidrógeno/l de carga y en presencia de un catalizador amorfo para la hidrogenación de los compuestos aromáticos que comprenden al menos un metal hidro-deshidrogenante y al menos un halógeno,

40 (e) separación del efluente obtenido en la etapa (d) para obtener al menos una fracción de aceite, incluyendo dicha separación una destilación al vacío.

45 Generalmente el efluente obtenido en el tratamiento de hidroacabado se somete a una etapa de destilación que comprende una destilación atmosférica y una destilación al vacío para separar al menos una fracción de aceite de punto inicial de ebullición superior a 340°C y que preferentemente, presenta un punto de flujo inferior a -10°C, una cantidad ponderal de compuestos aromáticos inferior al 2% y un VI superior a 95, una viscosidad a 100°C de al menos 3cSt (o 3 mm²/s) y para separar eventualmente al menos una fracción destilada media, presentando preferentemente un punto de flujo inferior o igual a -10°C y preferentemente -20°C, una cantidad de compuestos aromáticos de al menos el 2% en peso y una cantidad de poliaromáticos de al menos el 1% en peso.

Descripción detallada de la invención

55 El procedimiento de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

Etapa (a)

Hidrofinado

60 La carga hidrocarbonada a partir de la cual se obtienen los aceites y eventualmente, los destilados medios de alta calidad, contienen al menos el 20% del volumen con un punto de ebullición por encima de 340°C.

Por tanto mediante el procedimiento pueden tratarse cargas muy variadas.

65 La carga puede ser por ejemplo destilados al vacío obtenidos de la destilación directa del crudo o de unidades de conversión tales como FCC, coquización retardada o viscoreducción o proveniente de la desulfuración o de la hidroconversión de RAT (residuos atmosféricos) y/o de RSV (residuos al vacío), de residuos de hidrocráqueo o también

ES 2 340 253 T3

la carga puede ser un aceite desasfaltado, o cualquier mezcla de cargas anteriormente citadas. La lista anterior no es limitativa. En general, las cargas que convienen para el objetivo de los aceites tienen un punto inicial de ebullición superior a 340°C y mejor aún, superior a 370°C.

5 La cantidad de nitrógeno de la carga es generalmente superior a 200 ppm en peso, preferentemente superior a 400 ppm en peso y de manera aún más preferida superior a 500 ppm en peso. La cantidad de azufre de la carga es generalmente superior a 500 ppm en peso y más frecuentemente superior al 1% en peso.

10 La carga, que eventualmente comprende una mezcla de cargas anteriormente citadas, y en primer lugar sometida a un hidrofinado, durante el cual, se pone en contacto, en presencia de hidrógeno, con al menos un catalizador que incluye un soporte amorfo y al menos un metal que tiene una función hidro-deshidrogenante garantizada por ejemplo por al menos un elemento del grupo VI B y al menos un elemento del grupo VIII, a una temperatura comprendida entre 330 y 450°C, preferentemente 360-420°C, a una presión comprendida entre 5 y 25 MPa, preferentemente inferior a 20 MPa, estando la velocidad espacial comprendida entre 0,1 y 10 h⁻¹ y ventajosamente entre 0,1 y 6 h⁻¹, preferentemente entre 0,3-3 h⁻¹, y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la proporción volumétrica hidrógeno/hidrocarburo está comprendida entre 100 y 2000.

15 Durante la primera etapa, el empleo de un catalizador que privilegia la hidrogenación con respecto al craqueo, utilizado en condiciones termodinámicas y cinéticas apropiadas, permite una reducción considerable de la cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos condensados. En estas condiciones, la mayor parte de los productos nitrogenados y sulfurados de la carga también se transforman. Esta operación permite por tanto eliminar en gran parte dos tipos de compuestos; los compuestos aromáticos y los compuestos orgánicos nitrogenados inicialmente presentes en la carga.

20 Teniendo en cuenta la presencia de azufre y de nitrógeno orgánicos presentes en la carga el catalizador de la etapa (a) va a funcionar en presencia de cantidades no despreciables de NH₃ y de H₂S que provienen respectivamente de la hidrodesnitrogenación y de la hidrodesulfuración de los compuestos nitrogenados orgánicos y sulfurados orgánicos presentes en la carga.

25 Esta primera etapa que realiza una hidrodesnitrogenación, una hidrodesulfuración, una hidrogenación de los compuestos aromáticos y un craqueo de la carga a tratar, la carga se purifica permitiendo simultáneamente ajustar las propiedades de la base de aceite a la salida de esta primera etapa en función de la calidad de la base de aceite que se obtiene a la salida del procedimiento. Ventajosamente, este ajuste podrá efectuarse actuando sobre la naturaleza y la calidad del catalizador utilizado en la primera etapa y/o sobre la temperatura de esta primera etapa, para aumentar el craqueo y por tanto el índice de viscosidad de la base de aceite. Si se considera la fracción del punto inicial de ebullición superior a 340°C (incluso 370°C), a la salida de esta etapa, su índice de viscosidad obtenido después del desparafinado en el disolvente (metil-isobutil cetona) a aproximadamente -20°C, está preferentemente comprendido entre 80 y 150, y mejor entre 90 y 140, incluso 90 y 135. Para obtener dichos índices, en general la conversión de la carga en productos de craqueo, a puntos de ebullición inferiores a 340°C (incluso 370°C) es a lo sumo igual a aproximadamente el 60% en peso, incluso a lo sumo, el 50% en peso.

30 Generalmente el soporte es a base de (preferentemente está constituido esencialmente) alúmina o de sílice-alúmina amorfa; también puede contener óxido de boro, magnesio, zirconio, óxido de titanio, o una combinación de estos óxidos. Preferentemente, el soporte es ácido. La función hidro-deshidrogenante se completa preferentemente por al menos un metal o compuesto de metal de los grupos VIII y VI y preferentemente seleccionado (o seleccionados) entre: molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto.

35 Este catalizador podrá contener ventajosamente al menos un elemento comprendido en el conjunto formado por los elementos fósforo, boro y silicio.

40 Los catalizadores preferidos son los catalizadores NiMo y/o NiW sobre alúmina igualmente los catalizadores NiMo y/o NiW sobre alúmina dopada con al menos un elemento comprendido del grupo de átomos formados por fósforo, boro, silicio o también los catalizadores NiMo y/o NiW sobre sílice-alúmina o sobre sílice-alúmina-óxido de titanio dopados por al menos un elemento comprendido del grupo de átomos formados por fósforo, boro y silicio.

45 Los catalizadores aún más preferidos son los que contienen fósforo, los que contienen fósforo y boro, los que contienen fósforo, boro y silicio, así como los que contienen boro y silicio.

50 Los catalizadores que convienen para aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención también pueden ventajosamente contener al menos un elemento del grupo V B (Niobio por ejemplo) y/o al menos un elemento del grupo VII A (flúor por ejemplo) y/o al menos un elemento del grupo VII B (renio, manganeso por ejemplo).

55 Preferentemente, el fósforo, boro, silicio se introducen como elemento promotor.

60 El elemento promotor y, en particular el silicio introducido sobre el soporte de acuerdo con la invención, se localiza principalmente sobre la matriz del soporte y puede caracterizarse por técnicas tales como microsonda de Castaing (perfil de distribución de diversos elementos), microscopía electrónica por transmisión acoplada a un análisis X de los compuestos del catalizador o también por el establecimiento de una cartografía de distribución de los elementos presentes en el catalizador por microsonda electrónica. Estos análisis locales proporcionarán la localización de diversos

ES 2 340 253 T3

elementos, en particular la localización del elemento promotor, particularmente la localización de la sílice amorfa debida a la introducción de silicio sobre la matriz del soporte. La localización del silicio en el armazón de la zeolita contenida en el soporte también se revela. Por otro lado, puede efectuarse una estimación cuantitativa de cantidades locales de silicio y de otros elementos.

5

Por otro lado, la RMN del sólido de ^{29}Si con rotación al ángulo mágico es una técnica que permite detectar la presencia de sílice amorfa introducida en el catalizador.

La concentración total de óxidos de metales de los grupos VIB (W, Mo preferidos) y VIII (Co, Ni preferidos) 10 está comprendida entre 1-40%, incluso el 5 y el 40% en peso y preferentemente entre el 7 y el 30% y la proporción ponderal expresada de óxido metálico entre metal (o metales) del grupo VI B sobre el metal (o metales) del grupo VIII está preferentemente comprendida entre 20 y 1,25 y aún más preferente entre 10 y 2. La cantidad de elemento dopante en el catalizador es de al menos el 0,1% en peso y es inferior al 60%. La cantidad de fósforo (óxido) en el catalizador es generalmente como mucho del 20% en peso, preferentemente de 0,1-15% la cantidad de boro (óxido) 15 es generalmente como mucho del 20% en peso, preferentemente de 0,1-15%, y la cantidad de silicio (oxidado y fuera de la matriz) es generalmente como mucho del 20% en peso, preferentemente 0,1-15%.

La cantidad de elementos del Grupo VII A en el catalizador es como mucho del 20% en peso, preferentemente de 20 0,1-15%, la cantidad de elementos del grupo VIII B es como mucho del 50% en peso, preferentemente de 0,01-30% y la cantidad de elementos del Grupo V B como mucho del 60% en peso, preferentemente 0,1-40%.

De esta manera los catalizadores ventajosos de acuerdo con la invención contienen al menos un elemento seleccionado entre Co y Ni, al menos un elemento seleccionado entre Mo y W, y al menos un elemento dopante seleccionado entre P, B, Si, depositándose dichos elementos sobre un soporte.

25

Otros catalizadores preferidos contienen como elementos dopantes fósforo y boro depositados sobre un soporte de base de alúmina.

Otros catalizadores preferidos contienen como elementos dopantes boro y silicio depositados sobre un soporte a 30 base de alúmina.

Otros catalizadores preferidos también contienen fósforo, y además boro y/o silicio.

Preferentemente todos estos catalizadores contienen al menos un elemento del GVIII seleccionado entre Co y Ni 35 y al menos un elemento del GVIB seleccionado entre W y Mo.

Etapa (b)

40 *Etapa de separación de los productos formados*

El efluente obtenido procedente de esta primera etapa se envía (etapa b) a un tren de separación que comprende un medio de separación de gases (por ejemplo un separador gas-líquido) que permite separar los gases formados, tales como, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno (H_2S), amoníaco (NH_3), así como los hidrocarburos gaseosos de hasta 45 4 átomos de carbono. Se recupera entonces al menos un efluente que contiene los productos de punto de ebullición superior a 340°C.

Ventajosamente, después de la separación gas-líquido, el efluente experimenta una separación de compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C (gasolina), generalmente realizada por decantación y/o destilación atmosférica.

50

Preferentemente, la etapa (b) de separación concluye mediante una destilación al vacío.

El tren de separación puede por tanto realizarse de diferentes maneras.

55 Por ejemplo puede incluir un decantador para separar la gasolina formada durante la etapa (a) y el efluente resultante se envía a una columna de destilación al vacío para recuperar al menos una fracción de aceite e igualmente los destilados medios.

En otro modo de realización, el tren de separación puede incluir antes de la destilación al vacío, una destilación 60 atmosférica del efluente obtenido en el separador o decantador.

A nivel de la destilación atmosférica, se recupera al menos una fracción destilada media. Al menos una fracción de gasolina se obtiene al nivel del decantador o de la destilación atmosférica. El residuo de la destilación atmosférica se envía a destilación al vacío.

65

La destilación al vacío permite obtener la o las fracciones de aceites de grados diferentes de acuerdo con las necesidades del empresario.

ES 2 340 253 T3

De esta manera se obtiene al menos una fracción de aceite cuyo punto inicial de ebullición es superior a 340°C, y mejor superior a 370°C o aún 380°C o aún 400°C.

Esta fracción posee, después del desparafinado en disolvente (metil isobutil cetona) a aproximadamente -20°C, un VI de al menos 80 y generalmente comprendido entre 80 y 150 y mejor entre 90 y 140, incluso 90 y 135.

De acuerdo con la invención, esta fracción (residuo) se tratará después sola o mezclada con una o más de otras fracciones en la etapa de desparafinado catalítico.

La etapa (a) conduce también a la producción de compuestos que tienen puntos de ebullición inferiores que también pueden recuperarse ventajosamente durante la etapa (b) de separación. Estos comprenden al menos una porción de gasolina y al menos una porción destilada media (por ejemplo, 150-380°C) que presenta generalmente un punto de flujo inferior a -20°C y un cetanaje superior a 48.

En otro modo de realización más orientado a un objetivo de producción de destilados medios de muy débil punto de flujo, el punto de corte está disminuido, y por ejemplo en lugar de cortar a 340°C, se podrá incluir, por ejemplo, gasóleos y eventualmente querosenos en la fracción que contiene los compuestos de ebullición por encima de 340°C. Por ejemplo se obtiene una fracción de punto inicial de ebullición inicial de al menos 150°C. Esta fracción se enviará por tanto al desparafinado.

De manera general, en esta descripción se denomina destilados medios, a la fracción (o fracciones) con un punto de ebullición inicial de al menos 150°C y final que tiene hasta antes del aceite (el residuo) es decir generalmente hasta 340°C, o preferentemente de aproximadamente 380°C.

Etapa (c)

Hidrodesparafinado catalítico (HDPC)

Al menos una fracción que contiene los compuestos de ebullición por encima de 340°C, tal como se define anteriormente, obtenida en la etapa (b) se somete después sola o mezclada con otras fracciones obtenidas del encadenamiento de las etapas (a) y (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, a una etapa de desparafinado catalítico en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidrodesparafinado que incluye una función ácida y una función metálica hidro-deshidrogenante y al menos una matriz.

Se observa que los compuestos de ebullición por encima de 340°C preferentemente se someten siempre al desparafinado catalítico, cualquiera que sea el modo de separación seleccionado en la etapa (b).

Al menos un tamiz molecular garantiza la función ácida cuyo sistema microporoso presenta al menos un tipo principal de canales cuyas aberturas están formadas por anillos que contienen 10 ó 9 átomos T. Los átomos T son los átomos tetraédricos constitutivos de los tamices moleculares y pueden ser al menos uno de los elementos contenidos en el siguiente conjunto de átomos (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga). En los anillos constitutivos de las aberturas de los canales, los átomos T, definidos anteriormente, alternan con un número igual de átomos de oxígeno. Por tanto equivale a decir que las aberturas están formadas por anillos que contienen 10 ó 9 átomos de oxígeno o formadas por anillos que contienen 10 ó 9 átomos T.

El tamiz molecular que se introduce en la composición del catalizador de hidrodesparafinado también puede incluir otros tipos de canales pero cuyas aberturas están formadas por anillos que contienen menos de 10 átomos T o átomos de oxígeno.

El tamiz molecular que se introduce en la composición de catalizador posee además una anchura de puente, distancia entre dos aberturas de poros, tal como se define anteriormente, que es de al menos 0,75 nm (1 nm = 10^{-9} m), preferentemente comprendida entre 0,50 nm y 0,75 nm, de manera aún más preferida entre 0,52 nm y 0,73 nm.

La medida de la anchura de puente se realiza utilizando una herramienta de grafismo y de modelado molecular tal como Hyperchem o Biosym que permite construir la superficie de los tamices moleculares en cuestión y, teniendo en cuenta los radios iónicos de los elementos presentes en el armazón del tamiz, medir la anchura de puente.

El catalizador que conviene para este procedimiento se caracteriza por un ensayo catalítico denominado ensayo convencional de transformación de n- decano puro se realiza a una presión parcial de 450 kPa de hidrógeno y una presión parcial de n-C₁₀ de 1,2 kPa o sea una presión total de 451,2 kPa en lecho fijo y con un caudal de n-C₁₀ constante de 9,5 ml/h, un caudal total de 3,6 l/h y una masa de catalizador de 0,2 g. La reacción se realiza en flujo descendente. El índice de conversión se regula por la temperatura a la que se desarrolla la reacción. El catalizador sometido a dicho ensayo está constituido por zeolita pura pastillada y por el 0,5% en peso de platino.

El n-decano en presencia del tamiz molecular y de una función hidro- deshidrogenante va a sufrir reacciones de hidroisomerización que van a producir productos isomerizados de 10 átomos de carbono y reacciones de hidrocraqueo que conducen a la formación de productos que contienen menos de 10 átomos de carbono.

ES 2 340 253 T3

En estas condiciones un tamiz molecular utilizado en el etapa de hidrodesparafinado de acuerdo con la invención debe presentar las características físico-químicas descritas anteriormente y conducir, para un rendimiento de productos isomerizados de n-C₁₀ del orden del 5% en peso (la temperatura regula el índice de conversión), a una proporción de 2-metilnonano/5-metilnonano superior a 5 y preferentemente superior a 7.

5 El uso de tamices moleculares seleccionados de esta manera, en las condiciones descritas anteriormente, entre los numerosos tamices moleculares ya existentes, permite particularmente la producción de productos de bajo punto de flujo y alto índice de viscosidad con buenos rendimientos en el ámbito del procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Los tamices moleculares incluidos en la composición del catalizador de hidrodesparafinado catalítico son las siguientes zeolitas: Ferrierita, NU-10, EU-13, EU-1, ZSM-48 y las zeolitas del mismo tipo estructural.

15 Preferentemente los tamices moleculares incluidos en la composición del catalizador de hidrodesparafinado están comprendidos en el conjunto formado por Ferrierita y zeolita EU-1.

15 La cantidad ponderal de tamiz molecular en el catalizador de hidrodesparafinado está comprendida entre el 1 y el 90%, preferentemente entre el 5 y el 90% y de manera aún más preferida entre el 10 y el 85%.

20 Las matrices utilizadas para realizar la puesta en marcha del catalizador son a modo de ejemplo y de manera no limitativa, geles de alúmina, alúmina, magnesio, sílices-alúmina amorfos y sus mezclas. Para realizar la operación de conformación, pueden utilizarse técnicas tales como la extrusión, el pastillaje o la grageificación.

25 El catalizador también incluye una función hydro-deshidrogenante garantizada, por ejemplo, por al menos un elemento del grupo VIII y preferentemente al menos un elemento comprendido en el conjunto formado por platino y paladio.

30 La cantidad ponderal de metal no noble del grupo VIII, con respecto al catalizador final, está comprendida entre el 1 y el 40%, preferiblemente entre el 10 y el 30%. En este caso, el metal no noble a menudo está asociado a al menos un metal del grupo VIB (Mo y W preferidos). Si se trata de al menos un metal noble del grupo VIII, la cantidad ponderal, con respecto al catalizador final, es inferior al 5%, preferentemente inferior al 3% y de manera aún más preferida inferior al 1,5%.

35 En el caso de usar metales nobles del grupo VIII, el platino y/o el paladio se localizan preferentemente sobre la matriz, como se define anteriormente.

35 El catalizador de hidrodesparafinado de acuerdo con la invención puede contener además, del 0 al 20%, preferentemente del 0 al 10% en peso (expresado en óxidos) de fósforo. La combinación de metal (metales) del grupo VI B y/o de metal (metales) del grupo VIII con el fósforo es particularmente ventajosa.

40 Si se considera la fracción del efluente de punto de ebullición inicial superior a 340°C que puede obtenerse al final de las etapas (a) y (b) del procedimiento de acuerdo con la invención y que se trata en esta etapa (c) de hidrodesparafinado, esta posee las siguientes características: un punto de ebullición inicial superior a 340°C y preferiblemente superior a 370°C, un punto de flujo de al menos 15°C, una cantidad de nitrógeno inferior a 10 ppm en peso, una cantidad de azufre inferior a 50 ppm en peso, de manera preferida inferior a 20 ppm, o mejor aún 10 ppm en peso, un índice de viscosidad obtenido después del desparafinado con el disolvente (metil-isobutil cetona) a aproximadamente -20°C, que es al menos igual a 80, preferentemente comprendido entre 80 y 150, y mejor entre 90 y 140, incluso 90 y 135, una cantidad de compuestos aromáticos inferior al 15% y preferentemente inferior al 10% en peso, una viscosidad a 100°C superior o igual a 3 cSt (mm²/s).

50 Las condiciones operativas en las que se realiza la etapa de hidrodesparafinado del procedimiento de la invención son las siguientes:

- la temperatura de reacción está comprendida entre 200 y 500°C y preferentemente entre 250 y 470°C, ventajosamente 270-430°C;

55 - la presión está comprendida entre 0,1 (o 0,2) y 25 MPa (10⁶Pa) y preferentemente entre 0,5 (1,0) y 20 MPa;

- la velocidad volumétrica horaria (wh expresada en volumen de carga injectada por unidad de volumen del catalizador y por hora) está comprendida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 50 y preferentemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 h⁻¹ y de manera aún más preferida entre 0,2 y 10 h⁻¹.

Éstas se seleccionan para obtener el punto de flujo buscado.

65 El contacto entre la carga entrante en el desparafinado y el catalizador se realiza en presencia de hidrógeno. El índice de hidrógeno utilizado se expresa en litros de hidrógeno por litro de carga y está comprendido entre 50 y aproximadamente 2000 litros de hidrógeno por litro de carga y preferentemente entre 100 y 1.500 litros de hidrógeno por litro de carga.

ES 2 340 253 T3

Etapa (d)

Hidroacabado (Hidrofinishing)

5 El efluente saliente de la etapa de hidrodesparafinado catalítico se envía, preferentemente en su totalidad y sin destilación intermedia, a un catalizador de hidroacabado en presencia de hidrógeno para realizar una hidrogenación impulsada de compuestos aromáticos que perjudican la estabilidad de los aceites y de los destilados. Por tanto, la acidez del catalizador debe ser suficientemente baja para no conducir a la formación demasiado importante de productos de craqueo de punto de ebullición inferior a 340°C para no degradar los rendimientos finales particularmente de aceites.

10 El catalizador utilizado en esta etapa incluye al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un elemento del grupo VIB de la clasificación periódica. Las funciones metálicas fuertes: platino y/o paladio o combinaciones níquel-tungsteno, níquel-molibdeno se utilizarán ventajosamente para realizar una hidrogenación impulsada por aromáticos.

15 Estos metales se depositan y se dispersan sobre un soporte de tipo óxido amorfo o cristalino, tal como por ejemplo, alúminas, sílices, sílice-alúminas. El soporte no contiene zeolita.

20 El catalizador de hidroacabado (HDF) también puede contener al menos un elemento del grupo VII A de la clasificación periódica de los elementos. De manera preferida estos catalizadores contienen fluoruro y/o cloro.

25 Las cantidades ponderales de metales están comprendidas entre el 10 y el 30% en el caso de metales no nobles e inferiores al 2%, de manera preferida comprendidas entre 0,1 y 1,5%, y de manera aún más preferida entre 0,1 y 1,0% en el caso de los metales nobles.

30 La cantidad total de halógeno está comprendida entre el 0,02 y el 30% en peso ventajosamente entre el 0,01 al 15%, o también entre el 0,01 al 10%, preferiblemente del 0,01 al 5%.

35 Entre los catalizadores utilizables en esta etapa de HDF, y conduciendo a excelentes rendimientos y particularmente para la obtención de aceites medicinales, podrán mencionarse los catalizadores que contienen al menos un metal noble del grupo VIII (platino por ejemplo) y al menos un halógeno (cloro y/o flúor), prefiriéndose la combinación cloro y flúor. Un catalizador preferido está constituido por metal noble, cloro, flúor y alúmina.

40 Las condiciones operativas en las que se realiza la etapa de hidroacabado del procedimiento de la invención son las siguientes:

- 35 - la temperatura de reacción está comprendida entre 180 y 400°C y preferentemente entre 210 y 350°C, ventajosamente 220-320°C;
- 40 - la presión está comprendida entre 0,1 y 25 MPa (10^6 Pa) y preferiblemente entre 1,0 y 20 MPa;
- la velocidad volumétrica horaria (wh expresada en volumen de carga inyectada por unidad de volumen del catalizador y por hora) está comprendida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 100 y preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 30 h^{-1} .

45 El contacto entre la carga y el catalizador se realiza en presencia de hidrógeno. El índice de hidrógeno utilizado se expresa en litros de hidrógeno por litro de carga y comprende entre 50 y aproximadamente 2000 litros de hidrógeno por litro de carga y preferiblemente entre 100 y 1.500 litros de hidrógeno por litro de carga.

50 Generalmente la temperatura de la etapa de HDF es inferior a la temperatura de la etapa de hidrodesparafinado catalítico (HDPC). La diferencia $T_{\text{HDPC}} - T_{\text{HDF}}$ está generalmente comprendida entre 20 y 200 y preferiblemente entre 30 y 100°C.

55 Etapa (e)

Separación

60 El efluente saliente de la etapa de HDF, se envía a un tren de separación o de destilación que incluye una separación de gases (por ejemplo, mediante un separador gas-líquido) que permite separar los productos líquidos de los gases tales como el hidrógeno y los hidrocarburos gaseosos que incluyen de 1 a 4 átomos de carbono. Este tren de separación puede también comprender una separación de los compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C (gasolina) formados en las etapas anteriores (por ejemplo un decantado y/o una destilación atmosférica). La etapa (e) de separación se termina por una destilación al vacío para recuperar al menos una fracción de aceite. Los destilados medios formados en las etapas anteriores también se recuperan en la etapa de separación (e).

65 El tren de separación puede realizarse de diferentes maneras.

ES 2 340 253 T3

Por ejemplo puede incluir un decantador para separar la gasolina formada en la etapa (a) y el efluente resultante se envía a una columna de destilación al vacío para recuperar al menos una fracción de aceite y también los destilados medios.

5 En otro modo de realización, el tren de separación puede incluir antes de la destilación al vacío, una destilación atmosférica del efluente obtenido en el separador o en el decantador.

Al nivel de la destilación atmosférica, se recupera al menos una fracción destilada media (son los destilados formados en las etapas anteriores). Al menos una fracción de gasolina se obtiene al nivel del decantador o de la destilación atmosférica. El residuo de la destilación atmosférica se envía a destilación al vacío.

La destilación al vacío permite obtener la o las fracciones de aceites de grados diferentes de acuerdo con las necesidades del empresario.

15 Todas las combinaciones son posibles, ajustando el empresario los puntos de fracción en función de sus necesidades (especificaciones de los productos por ejemplo). Esta separación también permite refinar las características de la fracción de aceite tales como, por ejemplo NOACK, viscosidad, seleccionando el punto de corte entre el gasoil y la fracción de aceite.

20 Los aceites de bases obtenidos de acuerdo con este procedimiento presentan más frecuentemente un punto de flujo inferior a -10°C, una cantidad ponderal de los compuestos aromáticos inferior al 2%, un VI superior a 95, preferentemente superior a 105 y de manera aún más preferida superior a 120, una viscosidad de al menos 3,0 cSt a 100°C un color ASTM D1500 inferior a 1 y preferentemente inferior a 0,5, y una estabilidad a los UV de tal manera que el “aumento” del color ASTM D1500 está comprendido entre 0 y 4 y preferentemente entre 0,5 y 2,5.

25 El ensayo de estabilidad a los UV, adaptado a los procedimientos ASTM D925-55 y D1148-55, proporciona un método rápido para comparar la estabilidad de los aceites lubricantes expuestos a una fuente de rayos ultravioleta. La cámara de ensayo está constituida por un recinto metálico provisto de una placa giratoria que recibe las muestras de aceite. Una lámpara que produce los mismos rayos ultravioleta que los de la luz solar y situada en la parte superior de la cámara del ensayo está dirigida hacia abajo sobre las muestras. Entre las muestras se incluye un aceite convencional con características U. V. conocidas. El color ASTM D1500 de las muestras se determina a t = 0 después de 45 h de exposición a 55°C. Para la muestra convencional y las muestras del ensayo los resultados se transcriben de la siguiente manera:

- 35 a) color inicial ASTM D1500,
 b) color final ASTM D1500,
 c) aumento de color,
40 d) turbio,
 e) precipitado.

45 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que también permite obtener aceites blancos medicinales. Los aceites blancos medicinales son aceites minerales obtenidos por un refinado impulsado del petróleo, su calidad está sometida a diferentes reglamentaciones que pretenden garantizar su inocuidad para aplicaciones farmacéuticas, no son tóxicos y se caracterizan por su densidad y su viscosidad. Los aceites blancos medicinales comprenden esencialmente hidrocarburos saturados, son químicamente inertes y su cantidad en hidrocarburos aromáticos es baja.

50 Cabe destacar que los compuestos aromáticos y particularmente de 6 hidrocarburos aromáticos policíclicos (P.A.H. por la abreviatura anglo-sajona de hidrocarburos aromáticos policíclicos) son tóxicos y están presentes a concentraciones de una parte por mil en peso de los compuestos aromáticos en el aceite blanco. El control de la cantidad total de aromáticos puede efectuarse por el método ASTM D2008, este ensayo de adsorción UV a 275, 292 y 300 nanómetros permite controlar una absorbancia inferior respectivamente a 0,8, 0,4 y 0,3. Estas medidas se efectúan con concentraciones de 1 g de aceite por litro, en una cuba de 1 cm. Los aceites blancos comercializados se diferencian por su viscosidad pero también por el origen de su crudo que puede ser parafínico o nafténico, estos dos parámetros inducirán diferencias tanto en las propiedades fisicoquímicas de los aceites blancos considerados como también en su composición química.

60 Actualmente las secciones de aceites, que provienen o de la destilación directa de un petróleo crudo seguido de una extracción de compuestos aromáticos por un disolvente o las que se obtienen del procedimiento de hidrofinado catalítico o de hidrocraqueo, todavía contienen cantidades no despreciables de compuestos aromáticos. En el ámbito legislativo actual de la mayoría de los países industrializados, los aceites blancos denominados medicinales deben tener una cantidad de productos aromáticos inferior a un umbral impuesto por la legislación de cada uno de los países.

65 La ausencia de estos compuestos aromáticos en las partes de aceites se traduce por una especificación del color Saybolt que debe ser sensiblemente de al menos 30 (+30), una especificación máxima de adsorción U. V. que debe ser inferior de 1,60 a 275 nm sobre un producto puro en la cuba de 1 cm y una especificación máxima de absorción de los productos de extracción por DMSO que debe ser inferior a 0,1 para el mercado americano (Food and Drug Administration, norma

ES 2 340 253 T3

Nº 1211145). Este último ensayo consiste en extraer específicamente hidrocarburos aromáticos policíclicos usando un disolvente polar, con frecuencia DMSO, y a controlar su cantidad en el extracto por una medida de absorción UV en el intervalo 260-350 nm.

5 Por otro lado, los aceites blancos medicinales deben también satisfacer los ensayos de las materias carbonizables (ASTM D565). Consiste en calentar y agitar una mezcla de aceite blanco y de ácido sulfúrico concentrado. Después de la decantación de las fases, la capa ácida debe tener una coloración menos intensa que la de una solución de referencia colorada o que la resultante de la combinación de dos recipientes de color amarillo y rojo.

10 Los destilados medios obtenidos en el encadenamiento de las etapas del procedimiento de acuerdo con la invención tienen puntos de flujo inferiores o iguales a -10°C y generalmente a -20°C, cantidades de productos aromáticos débiles (como mucho el 2% en peso), cantidades de poli aromáticos inferiores al 1% en peso y para los gasóleos, un cetanaje superior a 50 e incluso superior a 52.

15 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que la presión total puede ser la misma en todos los reactores de las etapas (c) y (d) con posibilidad de trabajar en serie y por tanto generar economías de coste.

La presente invención también se refiere a una instalación utilizable para la aplicación del procedimiento descrito anteriormente.

20 La instalación incluye:

- una zona de hidrofinado (2) que contiene un catalizador de hidrofinado y que tiene al menos un conducto (1) para transportar la carga a tratar,
- un tren de separación que incluye al menos un medio de separación de gases (4) provisto de un conducto (3) que transporta el efluente obtenido en la zona (2), estando provisto dicho medio de al menos un conducto (5) para la evacuación de los gases, de al menos un medio (7) de separación de los compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C, estando provisto dicho medio de al menos un conducto (8) para la salida de la fracción que contiene los compuestos que hierven por debajo de 150°C y de al menos un conducto (9) para evacuar un efluente que contiene compuestos que hierven al menos a 150°C, incluyendo también dicho tren al menos una columna de destilación al vacío (10) para tratar dicho efluente, estando provista dicha columna al menos de un conducto (11) para la salida de al menos una fracción de aceite,
- una zona de desparafinado catalítico (15) con un catalizador que comprende al menos un elemento hidro-deshidrogenante y al menos un tamiz molecular seleccionado del grupo de las zeolitas formado por Ferrierita, UN-10, EU-13, EU-1, ZSM-48 para tratar al menos una fracción de aceite y provista al menos de un conducto (16) para evacuar el efluente desparafinado,
- una zona de hidroacabado (17) para tratar el efluente desparafinado del conducto (16) y provista al menos de un conducto (18) para evacuar el efluente hidroacabado,
- un tren de separación final que incluye al menos un medio de separación de gases (19) provisto al menos de un conducto (18) que transporta el efluente hidroacabado, estando provisto dicho medio de al menos un conducto (20) para la evacuación de gases, al menos un medio (22) de separación de compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C, teniendo dicho medio al menos un conducto (24) para la salida de la fracción que contiene los compuestos que hierven por debajo de 150°C y al menos un conducto (25) para evacuar un efluente que contiene compuestos que hierven al menos a 150°C, incluyendo también dicho tren al menos una columna de destilación al vacío (26) para tratar dicho efluente, estando provista dicha columna de al menos un conducto (28) para la salida de al menos una fracción de aceite.

La descripción continuará mejor a partir de la Figura 1.

La carga entra por el conducto (1) en la zona de hidrofinado (2) que incluye uno o más lechos catalíticos del catalizador de hidrofinado, dispuesta en uno o más reactores.

El efluente que sale por el conducto (3) de la zona de hidrofinado se envía a un tren de separación. De acuerdo con la Figura 1, este tren incluye un medio de separación (4) para separar los gases ligeros (H₂S, H₂, NH₃...C1-C4) evacuados por el conducto (5).

60 El conducto (6) transporta el efluente “desgasificado” a un medio de separación de compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C, que por ejemplo es un decantador (7) provisto de un conducto (8) para transportar la fracción 150 y de un conducto (9) para transportar el efluente decantado a una columna (10) de destilación al vacío.

65 Dicha columna permite separar al menos una fracción de aceite evacuado por ejemplo por el conducto (11) y por al menos un conducto (12), al menos sale una fracción destilada media. Eventualmente, de acuerdo con las necesidades del empresario, puede separar fracciones de aceites ligeros a grados diferentes que en la Figura 1 salen por los conductos (13) (14).

ES 2 340 253 T3

La fracción de aceite obtenida en el conducto (11) se envía a la zona de desparafinado catalítico (15) que incluye uno o más lechos catalíticos del catalizador de desparafinado catalítico, dispuesta en uno o más reactores.

Las fracciones de aceites de los conductos (13) (14) también pueden enviarse a la zona (12), solas o mezcladas 5 entre ellas o con el aceite más pesado del conducto (11).

El efluente desparafinado obtenido de esta manera se evaca por completo de la zona (15) por el conducto (16).

A continuación se trata en la zona del hidroacabado (17) que incluye uno o más lechos catalíticos de catalizador 10 de hidroacabado, dispuesta en uno o más reactores.

El conducto (18) evaca el efluente hidroacabado obtenido de esta manera hacia el tren de separación final.

En la Figura 1, este tren incluye un medio separación (19) para separar los gases ligeros evacuados por el conducto 15 (20).

El conducto (21) transporta el efluente “desgasificado” a una columna de destilación. En la Figura 1, se trata de una columna de destilación atmosférica (22) para separar una o fracciones destiladas medias evacuadas, por ejemplo, por un conducto (23) y eventualmente una fracción de gasolina evacuada por un conducto (24).

20 En la Figura 1, el residuo de la destilación atmosférica sale por el conducto (25) y se envía a una columna de destilación al vacío (26) que separa una o fracciones de aceites ligeras (de acuerdo con las necesidades del empresario) evacuadas por al menos un conducto, por ejemplo, un conducto (27) y permite recuperar una fracción de aceite de base por el conducto (28).

25 En la Figura 2, se ha representado otro modo de realización de la separación. No se describirán todos los elementos que se reconocerán de las señales de referencia, sino solamente las separaciones.

En la Figura 2 el efluente obtenido de la zona (2) que se ha desgasificado se transporta por el conducto (6) a una 30 columna de destilación (30) que aquí es una columna de destilación atmosférica.

En esta columna se separan una o fracciones de gasolina y/o destilados medios que salen por los conductos (31) (32) de la Figura 2, y el residuo que contienen los productos pesados (punto de ebullición generalmente no superior a 340°C, incluso a 370°C o más) se evaca por el conducto (33).

35 Este residuo, de acuerdo con la Figura 2, se envía a una columna de destilación al vacío (10) de la que se separa una fracción de aceite por el conducto (11) y eventualmente por un conducto o conductos (34) (35) que llevan, por ejemplo, una fracción o fracciones de aceites ligeros de grados diferentes, cuando el empresario ha deseado su obtención. En la Figura 2, el tren de separación final incluye un medio de separación de gases (19) en el que entra el efluente hidroacabado por el conducto (18) y vuelve a salir “desgasificado” por el conducto (21).

Este efluente desgasificado se envía a un decantador (36) provisto de un conducto (37) para evacuar la fracción 45 150 y de un conducto (38) por el que sale el efluente decantado. Dicho efluente se envía a una columna de destilación al vacío (26) que permite separar una fracción base de aceite por el conducto (28) y al menos una fracción más ligera. Aquí, estas fracciones más ligeras son por ejemplo aceites ligeros evacuados por los conductos (39) (40) y una sola fracción evacuada por el conducto (41) y que contiene la gasolina y los destilados medios.

Se comprenderá que son posibles todas las combinaciones de trenes de separación siempre que el tren comprenda 50 un medio para evacuar los gases ligeros, un medio para separar la fracción 150 (decantador, destilación atmosférica) y una destilación al vacío para separar la fracción que contiene los productos de punto de ebullición superior a 340°C (fracción de aceite o base de aceite). Generalmente, las columnas al vacío utilizadas directamente después del decantador se regulan para separar primero las fracciones de punto de ebullición inferior a 340°C o a 370°C o más (380°C por ejemplo). De hecho, el empresario ajustará los puntos de corte en función de los productos para obtener y por ejemplo si quiere, producir aceites ligeros.

55 El encadenamiento separador más clásico, columna de destilación atmosférica y columna de destilación al vacío es el más frecuentemente utilizado por el tren de separación final.

La combinación de la figura 1 es particularmente interesante a nivel de la calidad de la separación (y por tanto de 60 los productos obtenidos) por un coste muy optimizado (economía de una columna).

ES 2 340 253 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de aceites y de destilados medios a partir de una carga que contiene más de 200 ppm en peso de nitrógeno y más de 500 ppm en peso de azufre y en el que al menos el 20% del volumen hierve por encima de 340°C, la carga se selecciona del grupo constituido por destilados al vacío obtenidos de la destilación directa del producto crudo o de unidades de conversión, residuos de hidrocraqueo, destilados al vacío que provienen de la desulfuración o de la hidroconversión de residuos atmosféricos o de residuos al vacío, de aceites desasfaltados o sus mezclas, que incluye las siguientes etapas:
- (a) hidrofinado de la carga, realizado a temperatura de 330°C-450°C, a una presión de 5-25 MPa, con una velocidad espacial de 0,1-10h⁻¹ en presencia de hidrógeno en la proporción volumétrica hidrógeno/hidrocarburo de 100-2000, y en presencia de un catalizador amorfo que comprende un soporte y al menos un metal no noble del grupo VIII, al menos un metal del grupo VI B y al menos un elemento dopante seleccionado del grupo formado por fósforo, boro y silicio.
- (b) a partir del efluente obtenido en la etapa (a) separación de al menos los gases y los compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C, incluyendo facultativamente una destilación al vacío,
- (c) desparafinado catalítico de al menos una parte del efluente obtenido en la etapa (b) y que contiene compuestos de punto de ebullición superior a 340°C, realizado a una temperatura de 200-500°C, a una presión total de 1-25 MPa, con una velocidad volumétrica horaria de 0,05-50 h⁻¹ con 50-20001 de hidrógeno/l de carga, y en presencia de un catalizador que comprende al menos un elemento hidro-deshidrogenante y al menos un tamiz molecular, seleccionado del grupo de zeolitas formado por Ferrierita, UN-10, EU-13, EU-1, ZSM-48,
- (d) hidroacabado de al menos una parte del efluente obtenido en la etapa (c) realizado a una temperatura de 180-400°C, a una presión de 1-25 MPa, con una velocidad volumétrica horaria de 0,05-100 h⁻¹, en presencia de 50-20001 de hidrógeno/l de carga y en presencia de un catalizador amorfo al menos un metal hidro-deshidrogenante y al menos un halógeno; y
- (e) separación del efluente obtenido en la etapa (d) para obtener al menos una fracción de aceite, incluyendo dicha separación una destilación al vacío.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrofinado contiene al menos un elemento seleccionado entre Co y Ni y al menos un elemento seleccionado entre Mo y W y al menos un elemento dopante seleccionado entre P, B y Si, estando dichos elementos depositados sobre un soporte.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el catalizador de hidrofinado contiene como elementos dopantes del fósforo y del boro depositados sobre un soporte a base de alúmina.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el catalizador de hidrofinado contiene como elementos dopantes boro y silicio depositados en un soporte a base de alúmina.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 en el que el catalizador también contiene fósforo.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que el soporte del catalizador de hidrofinado es un soporte ácido.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador de hidrofinado también contiene al menos un elemento seleccionado del grupo formado por los elementos del grupo VB, los elementos del grupo VIIA y los elementos del grupo VIIIB.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el catalizador de hidrofinado contiene al menos un elemento seleccionado entre niobio, flúor, manganeso y renio.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador de hidroacabado contiene al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB, un soporte sin zeolita y al menos un elemento del grupo VIIA.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que el catalizador contiene platino, cloro y flúor.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que en la etapa de hidrofinado, la conversión de los productos de punto de ebullición inferior a 340°C es al menos igual al 50% en peso.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en la etapa (b) y/o la etapa (e) se realiza por separación gas-líquido, después por decantación seguido de destilación al vacío.

ES 2 340 253 T3

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que la etapa (b) y/o la etapa (e) se realiza por separación gas-líquido, después por destilación atmosférica seguido de una destilación al vacío.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la carga se selecciona del grupo 5 formado por los destilados al vacío obtenidos de la destilación directa del producto crudo o de unidades de conversión, los residuos de hidrocraqueo, los destilados al vacío que provienen de la desulfuración o hidroconversión de residuos atmosféricos o de residuos al vacío o sus mezclas.

15. Instalación para la producción de aceites y de destilados medios que incluye:

- 10 - una zona de hidrofinado (2) que contiene un catalizador de hidrofinado y que tiene al menos un conducto (1) para transportar la carga a tratar,
- 15 - un tren de separación que incluye al menos un medio de separación de gases (4) provisto de un conducto (3) que transporta el efluente obtenido en la zona (2), estando provisto dicho medio de al menos un conducto (5) para la evacuación de gases, al menos un medio (7) de separación de compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C, estando provisto dicho medio de al menos un conducto (8) para la salida de la fracción que contiene los compuestos que hierven por debajo de 150°C y de al menos un conducto (9) para evacuar un efluente que contiene compuestos que hierven al menos a 150°C, incluyendo también dicho tren al menos una columna de destilación al vacío (10) para tratar dicho efluente, estando provista dicha columna al menos de un conducto (11) para la salida de al menos una fracción de aceite,
- 20 - una zona de desparafinado catalítico (15) con un catalizador que comprende al menos un elemento hidro-deshidrogenante y al menos un tamiz molecular seleccionado del grupo de las zeolitas formado por Ferrierita, UN-10, EU-13, EU-1, ZSM-48 para tratar al menos una fracción de aceite y provista al menos de un conducto (16) para evacuar el efluente desparafinado,
- 25 - una zona de hidroacabado (17) para tratar el efluente desparafinado del conducto (16) y provista al menos de un conducto (18) para evacuar el efluente hidroacabado,
- 30 - un tren de separación final que incluye al menos un medio de separación de gases (19) provisto al menos de un conducto (18) que transporta el efluente hidroacabado, estando provisto dicho medio de al menos un conducto (20) para la evacuación de gases, al menos un medio (22) de separación de compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C, teniendo dicho medio al menos un conducto (24) para la salida de la fracción que contiene los compuestos que hierven por debajo de 150°C y al menos un conducto (25) para evacuar un efluente que contiene compuestos que hierven al menos a 150°C, incluyendo también dicho tren al menos una columna de destilación al vacío (26) para tratar dicho efluente, estando provista dicha columna de al menos un conducto (28) para la salida de al menos una fracción de aceite.

40 16. Instalación de acuerdo con la reivindicación 15 en la cual el medio de separación de gas (4) (19) es un separador gas-líquido.

45 17. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 y 16, en la que el medio de separación (7) de los compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C es un decantador y en el que el efluente decantado evacuado por el conducto (9) se envía a una columna (10) de destilación al vacío, provista de al menos un conducto (11) para evacuar al menos una fracción de aceite y de al menos un conducto (12) para la salida de al menos una fracción destilada de medio.

50 18. Instalación de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 y 16 en la que el medio de separación (22) de los compuestos de punto de ebullición inferior a 150°C es una destilación atmosférica, provista de al menos un conducto (23) para evacuar al menos una fracción destilada media, de al menos un conducto (24) para evacuar al menos una fracción de gasolina, y de al menos un conducto (25) por la salida de residuo, enviándose dicho medio a una columna (26) de destilación al vacío que separa al menos una fracción de aceite evacuada por al menos un conducto (28).

55

60

65

