

209546

MEMORIA DESCRIPTIVA

23



209546

PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

por "Un procedimiento para la cristalización extractiva de una mezcla de hidrocarburos" - - - - -

a favor de: ANGLO-IRANIAN OIL COMPANY, LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en: Britanic House, Fitzbunry Circus, LONDON, E.C.2.

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente memoria descriptiva se refiere a una patente de invención cuyo objeto es un procedimiento perfeccionado de cristalización extractiva mediante la urea, de las mezclas de hidrocarburos que contengan parafinas normales, y en particular fracciones de petróleo, especialmente con el fin de extraer las parafinas normales que contienen.

Es bien conocido que la urea forma unos complejos cristalinos sólidos con los hidrocarburos parafinados de cadena recta, pero no los forma con los naftenos, los hidrocarburos parafínicos ramificados o aromáticos. Numerosos proce-

23 MAY. 5



- 2 -

209546

dimientos han sido puestos en práctica para refinar las fracciones de petróleo por cristalización extractiva por medio de la urea. En tal cristalización extractiva, se realiza la formación de complejos sólidos cristalinos entre la urea y las parafinas normales, se separa la fase líquida no combinada, denominada refinado, constituida por los hidrocarburos no combinados, y se descomponen los complejos sólidos cristalinos formados para liberar las parafinas normales combinadas, constituyentes de lo que se denomina el extracto.

Los trabajos anteriores han demostrado que la presencia de alcoholes (por ejemplo de metanol) o de cetonas de débil peso molecular, en mezcla con la urea y las mezclas de hidrocarburos, acelera la velocidad de formación de los complejos sólidos.

Entre los procedimientos de cristalización extractiva ya preconizados, algunos conducen a la formación de complejos sólidos por la puesta en acción de urea bajo forma sólida. Tales procedimientos presentan el inconveniente de que el complejo sólido obtenido se manifiesta bajo la forma de una masa muy abundante de la cual no puede separarse el refinado más que mediante operaciones onerosas de filtración, que han de ser necesariamente seguidas de un lavado de los cristales del complejo, en el aparato de filtración o fuera de él, con una cantidad importante de disolvente para eliminar el refinado retenido por la masa de cristales.

Otros procedimientos extractivos utilizan la urea en solución en diversos disolventes, generalmente no mezclables

28 MA



- 3 - 209546

con los hidrocarburos. Para que la reacción de la urea con las parafinas normales presentes en la mezcla de hidrocarburos sea posible, es necesario que la solución de urea esté saturada a la temperatura de reacción con los hidrocarburos, y que haya una cierta cantidad de urea presente además de la necesaria para la saturación (a la temperatura de reacción); esta cantidad constituye la fracción de urea susceptible de reaccionar con las parafinas normales para dar el complejo sólido. En estas condiciones, la reacción entre la mezcla de hidrocarburos de la fracción de petróleo tratada y la solución de urea saturada a la temperatura de reacción da lugar a la formación de una emulsión espesa, generalmente del tipo aceite en agua, que ofrece varias fases: una fase continua líquida, constituida por la solución saturada de urea; una fase discontinua líquida, denominada refinado, constituida por los hidrocarburos que no hayan reaccionado con la urea; y dos fases sólidas, en suspensión en esta emulsión, a saber cristales sólidos del complejo (urea parafinas normales) y cristales de urea en exceso en la saturación y que no han formado complejo.

Es difícil separar el refinado de esta emulsión compleja, espesa y tixotrópica. En ciertos procedimientos se utiliza una filtración, que deja sobre el filtro una masa de cristales de complejo y de cristales de urea en exceso. Pero esta masa de cristales de complejo retiene una cantidad importante de refinado que es necesario eliminar por lavado, por medio de un disolvente, si se quiere alcanzar un buen rendimiento y una buena selectividad en la separación. Estas

23 MAY. 1951



- 4 -

209546

operaciones de filtración y de lavado necesitan una instalación cara y son onerosas. Otros procedimientos hacen, por lo contrario, uso de la decantación para separar el refinado de la emulsión compleja citada anteriormente. Sin embargo, esta emulsión es la mayor parte del tiempo muy estable. Aunque sea frecuentemente posible separar, por simple decantación en superficie, una porción más o menos importante del refinado, otra parte de este refinado queda siempre inclinada en la capa de solución saturada de urea que contiene los cristales de complejo y de urea en exceso.

De este hecho, el rendimiento y la selectividad de la operación son igualmente afectados.

En sus solicitudes de patente presentadas en Francia, la una en 4 de Abril de 1951 por "Un procedimiento de cristalización extractiva por la urea y en particular procedimiento para mejorar las cualidades indetonantes de la esencia", y la otra en 17 de Mayo de 1951 por "Un perfeccionamiento en los procedimientos de cristalización extractiva para la urea", la solicitante ha expuesto procedimientos que permiten realizar una separación conveniente por decantación del refinado de la emulsión. La solicitante ha preconizado, con tal fin, en la primera solicitud de patente citada, la utilización de un disolvente ternario, no mezclable con los hidrocarburos, y que en su forma preferida comprende metanol acuoso y etileno-glicol. Este disolvente permite la formación de cristales de urea y de complejo de muy pequeñas dimensiones, de suerte que las gotitas de refinado en suspensión en la emulsión se reúnen y decantan muy fácilmente.

23 MAY



- 5 -

209546

Además, según la segunda solicitud de patente citada, la presencia de 0'5 a 5 por 100 y de preferencia el 1 por 100 de biuret en la urea favorece igualmente este fenómeno. En fin, según la primera de estas solicitudes de patente, la decantación del refinado es terminada por la adición a la emulsión de una débil cantidad de metanol acuoso que proviene de la destilación de una fracción de la solución de urea (pero este artificio solo es posible si se emplean los disolventes ternarios descritos en dicha primera solicitud de patente).

La presente invención tiene por objeto un procedimiento perfeccionado para separar el refinado retenido en la emulsión resultante de la reacción de una mezcla de hidrocarburos (que comprenda parafinas normales) con una solución saturada de urea en presencia de un exceso de urea sólida en un disolvente (generalmente no mezclable con los hidrocarburos). Si se hace reaccionar una solución sobresaturada de urea, en un disolvente no mezclable o poco mezclable con los hidrocarburos, en presencia de un exceso de urea sólida, con una mezcla de hidrocarburos que contenga parafinas normales, y si el disolvente contiene cuerpos (metanol, otros alcoholes, cetonas y otros) capaces de promover la reacción de formación del complejo urea-parafinas normales, se debe necesariamente realizar una emulsión, generalmente del tipo aceite en agua, para que la reacción de formación del complejo se haga convenientemente.

La emulsión compleja obtenida se presenta, como se ha dicho precedentemente, bajo una forma espesa y tixotrópica,



209548

siendo causada la tixotropía de esta emulsión por la presencia, en gran abundancia, de cristales de complejos de urea-parafinas normales y también por la presencia de los cristales de urea en exceso en la saturación a la temperatura del trabajo. Estos cristales tienen una tendencia marcada a constituir, por su entrecruzamiento, estructuras suficientemente sólidas para oponerse a la decantación de las gotitas de hidrocarburos no carburados (o refinado) presentes en la emulsión.

Estas estructuras de cristales entrecruzados que constituyen un obstáculo para una buena separación del refinado por decantación natural, son tanto más rígidas cuanto la masa de la emulsión se mantiene inmóvil; por el contrario, dichas estructuras se disgregan más o menos si la emulsión es sometida a una agitación.

El procedimiento de separación del refinado por decantación, objeto de la invención, está caracterizado por el hecho de que se agita la emulsión compleja, que tiene el refinado en suspensión, mediante una inyección moderada de burbujas de aire o de gas inerte con respecto a los cuerpos en presencia. La solicitante ha en efecto comprobado que mientras las burbujas gaseosas atraviesan de abajo a arriba la masa de emulsión, abriéndose un camino, disgregan las estructuras de cristales entrecruzados y arrastran consigo, en su movimiento ascensional, las gotitas de refinado que estaban bloqueadas entre los cristales entrecruzados.

Es fácil regular, en cada caso, el burbujeo del gas a través de la emulsión a un valor óptimo para separar rápida-



209546

mente la casi totalidad del refinado retenido por la emulsión.

5 Las burbujas gaseosas pueden tener un tamaño variable, determinado por el diámetro de los orificios de inyección de gas, y sobre todo por la consistencia y las propiedades  
10 superficiales de la emulsión. Para que toda la masa de la emulsión sea atravesada por las burbujas de gas y se mantenga así en un estado de viva agitación constante, es necesario que los orificios de inyección de gas en la emulsión  
15 sean repartidos uniformemente por el fondo de la capacidad en que se efectúa la decantación. Para efectuar este burbujeo de gas, se utiliza con preferencia un tramo de distribución de gas colocado en el fondo de la capacidad en la cual se realiza la decantación, encontrándose este tramo  
20 ventajosamente provisto de orificios de 5 milímetros de diámetro separados unos de otros a una distancia uniforme del orden de 5 a 15 centímetros (estas medidas, dadas puramente a título indicativo, no son limitativas).

De conformidad con la invención, el gasto de burbujeo  
25 de gas debe ser suficiente para imprimir a la masa de la emulsión una viva agitación que rompe los aglomerados de cristales e impide que se vuelvan a formar. Pero el burbujeo de gas no debe, sin embargo, ser demasiado intenso, pues si la agitación de la masa de la emulsión llega a ser  
30 demasiado grande se produce una tendencia a la vuelta a emulsión de una parte del refinado, lo que va en contra de la finalidad que se ha propuesto.

La regulación de la cantidad de gas de burbujeo a su



23 MAY.

- 8 -

209546

valor óptimo, que depende evidentemente de la consistencia de la emulsión que se ha de romper, se hace por lo demás cómodamente.

5 Cuando se practica una inyección de gas inerte o de aire a través de una emulsión de solución de urea y de hidrocarburos, esta inyección provoca una pérdida no desdeñable de disolvente de la urea y de hidrocarburos. Para evitar esta pérdida es ventajoso realizar un circuito cerrado para el gas de inyección estableciendo un decantador de emulsión enteramente cerrado. Se aspiran, gracias a un ventilador o a un compresor, los gases de la atmósfera del decantador por encima de la superficie de la emulsión, y se devuelven al tramo de distribución de gas de burbujeo situado en la base de dicho decantador. De este modo, el gas de burbujeo se halla muy rápidamente saturado de vapores del disolvente de la urea y de hidrocarburos; como que se encuentra en continua circulación a través de la masa de la emulsión, las pérdidas en disolvente del urea y en hidrocarburos son reducidas a cero. Un dispositivo tal de burbujeo de gas en circuito cerrado puede realizarse ventajosamente utilizando una instalación continua.

Es interesante hacer notar que la separación del refinado, incluso en la emulsión, puede realizarse por el procedimiento objeto de la patente, cualquiera que sea la naturaleza del disolvente de la urea empleado para promover la formación del complejo urea-parafinas normales. Si el disolvente de la urea es parcialmente mezclable con los hidrocarburos, se decanta una mezcla de refinado y de disolvente que

23 MAY 1966



- 9 - 209546

deberá ser separado luego por destilación o por otro medio cualquiera.

5 Por el procedimiento sencillo y económico preconizado, se llega a separar de la emulsión la mayor parte del refinado que éste encierra, en un intervalo de tiempo reducido comprendido entre algunos minutos y media hora. Este intervalo de tiempo depende del grado de consistencia y de la viscosidad de la emulsión, que son asimismo función de la cantidad en parafinas normales, bajo forma de complejo, de la solución de urea.

10 Es sin embargo casi imposible separar, sin un artificio suplementario que luego se describirá, la totalidad del refinado presente en la emulsión, aún prolongando la duración del burbujeo del gas. En efecto, las gotitas microscópicas de refinado quedan siempre fijas en los cristales de complejo en la masa de solución de urea; estas gotitas son demasiado pequeñas para sufrir la acción de arrastre ascendente del gas que atraviesa la masa de solución de urea.

15 La fase siguiente del procedimiento consiste en calentar la solución de urea, con el complejo que tiene en suspensión, para destruir este complejo liberando las parafinas normales y regenerando la urea. En esta operación las gotitas de refinado, que han quedado fijas en los cristales de complejo, se mezclan con las parafinas normales obtenidas con la destrucción del complejo. El extracto, separado por decantación en la superficie de la solución de urea regenerada, encierra pues estas gotitas de refinado, formadas por hidrocarburos parafínicos de cadenas ramificadas, nafté-

23 MAY



- 10 -

209546

5 nicas y/o aromáticas que constituyen una impurificación de los hidrocarburos parafínicos normales. Cuando el disolvente de la urea es convenientemente escogido, el extracto obtenido en una mezcla de aproximadamente de 80 por 100 de parafinas normales y de 20 por 100 de otros hidrocarburos (que constituye en principio el refinado).

10 Este grado de pureza, muy superior al realizable por los procedimientos industriales de separación ya practicados en la industria del petróleo, es suficiente para la fabricación de un gran número de derivados químicos a partir de las parafinas normales.

15 Para obtener parafinas normales de un grado de pureza todavía superior, se puede, según una característica de la invención, después de haber separado por burbujeo de gas la mayor parte del refinado presente en la emulsión, añadir a la masa de solución de urea, con sus cristales de complejo en suspensión, una cierta cantidad de un disolvente, formado generalmente por una mezcla de hidrocarburos y con preferencia por una fracción de petróleo, y poner este disolvente en emulsión, por agitación mecánica u otro medio conocido.

20 Entonces nos encontramos en un estado idéntico al que precede a la separación entre el refinado y la emulsión por el burbujeo del gas, objeto de la invención, siendo el disolvente (fracción de petróleo) incorporado a emulsión en la fase constituida por la solución de urea y los cristales de complejo separables en las mismas condiciones que el refinado.

23 MAY



- 11 - 209546

En efecto, el burbujeo de gas, objeto de la invención separa por decantación la fracción de petróleo añadida, y se efectúa así un lavado de los cristales del complejo en suspensión en la solución de urea. Este lavado arrastra las  
5 gotitas microscópicas de refinado que no habían sido separadas por la primera operación de decantación, objeto de la invención.

Una variante de este método de lavado consiste en inyectar el disolvente de lavado directamente en el gas de burbujeo, en lugar de ponerlo previamente en emulsión dentro de  
10 la solución de urea cargada de complejo, para separarlo luego por burbujeo de gas.

La fracción de petróleo que se emplee como disolvente de lavado podrá estar constituida por una mezcla cualquiera de hidrocarburos. Pero, como que este lavado tiene por finalidad aumentar la pureza de las parafinas normales resultantes de la destrucción del complejo, es necesario por otra parte que el disolvente escogido, formado por la fracción del petróleo, tenga unos límites destilatorios netamente  
15 distintos de los del extracto de parafinas normales que se haya de obtener. En efecto, a continuación del lavado del complejo por la fracción de petróleo y después de la separación de esta fracción por burbujeo de gas, quedan las gotitas microscópicas de esta fracción fijadas a los cristales  
20 del complejo.

Durante la destrucción, por el calor, del complejo en suspensión en la solución de urea —destrucción que libera el extracto de parafinas normales— las gotitas de disolven-



209546

te pasan a la fase de extracto y forman una impureza para las parafinas normales. Si se emplea como agente de lavado una fracción de petróleo de volatilidad distinta, con preferencia una fracción más volátil que las parafinas normales de las que debe servir de purificador, la separación final de la pequeña cantidad del agente de lavado retenida por el extracto es fácil por una nueva destilación.

Se ha ideado más arriba que el procedimiento, objeto de la invención, da por término medio un extracto formado por una mezcla de 80 partes de parafinas normales y 20 partes de hidrocarburos del refinado. Si se lava la suspensión de complejo en la solución de urea con un disolvente más volátil que las parafinas normales que se han de obtener, por ejemplo con una cantidad de disolvente igual a tres veces la cantidad de dichas parafinas normales, es decir 240 partes de disolventes por 80 partes de tales parafinas normales, se diluyen las 20 partes de impurezas de las parafinas normales en la relación de  $\frac{240}{20} = 12$ , de suerte que las 80 partes de parafinas normales que se han de obtener no encierran finalmente mas que  $\frac{20}{12} = 1.66$  partes de impurezas, o sea 2.1 por 100, lo que corresponde a una gran pureza técnica. (Estos valores teóricos se dan únicamente a título indicativo, y principalmente explicativo del interés del lavado por un disolvente).

La cantidad de disolvente del petróleo que se ha de emplear para este lavado seguido de decantación es relativamente mínima, y en una refinería de petróleo el disolvente de lavado cargado de las impurezas que arrastra puede entrar tal

23 MAY



- 13 - 209546

5 cual en la composición de carburantes o de otros productos comerciales fabricados en la refinería; se pueden igualmente separar de este disolvente de lavado las impurezas (que son hidrocarburos del refinado menos volátiles) por una operación de destilación.

Se realiza pues, de conformidad con la invención, un procedimiento de cristalización extractiva que funciona ventajosamente en continuo, y que comprende las operaciones siguientes:

10 1 reacción de la mezcla de hidrocarburos con una solución de urea:

2 decantación por burbujeo de gas para separar el refinado:

15 3 eventualmente, lavado del complejo y decantación del agente de lavado por burbujeo de gas:

4 regeneración de la urea y liberación del extracto de parafinas normales por calentamiento y decantación natural; siendo las operaciones 2 y 3 características de la invención.

20 La puesta en práctica de este procedimiento no requiere el empleo de material alguno particularmente oneroso, tal como filtros rotativos, aparatos centrífugos y semejantes, y permite separar las mezclas de hidrocarburos (en particular las fracciones del petróleo), por una parte, en un refinado esencialmente exento de parafinas normales, y por  
25 otra parte en un extracto formado por parafinas normales que puede presentar una gran pureza.

El procedimiento, de conformidad con la invención, se aplica a mezclas de hidrocarburos o a fracciones de petró-



209546

- 14 -

leo cuyos límites destilatorios extremos estén situados entre 80 grados centígrados y 350 grados centígrados.

Los mejores resultados se obtienen utilizando un disolvente formado por una mezcla de 75 partes de metanol a 80  
5 por 100 y de 25 partes de etileno-glicol, conteniendo la urea en disolución en este disolvente 1 por 100 de biuret.

Vamos a dar, a título de ejemplos de ejecución del procedimiento conforme a la invención, cuatro ejemplos de tratamientos de laboratorio, que demuestran de un modo no limitativo la manera de ejecutar el procedimiento objeto de la  
10 patente.

Se da a continuación, igualmente sin carácter limitativo alguno, una forma de realización de un conjunto industrial que permite poner en práctica la invención.

15 En estos ejemplos, las indicaciones cifradas de porcentajes y de partes se dan en peso.

#### E J E M P L O 1

Se prepara una solución de urea, saturada a 20 grados centígrados en metanol acuoso a la concentración del 90 por 100. Se añaden 12 partes de urea a 88 partes de esta solución saturada a 20 grados centígrados para obtener una solución de urea que a 20 grados centígrados contiene el 12 por  
20 100 de urea en exceso con relación a la solución saturada. Se calienta esta solución saturada para disolver toda la urea en exceso que encierra, y se la deja enfriar agitándola.

25 Se agitan enérgicamente, manteniendo la temperatura a



209546

20 grados centígrados, 300 partes de esta solución saturada de urea con 100 partes de una fracción de límites destilatorios 155-240 grados centígrados obtenida a partir de un petróleo bruto de Kuwait. En estas condiciones, se forma

5 progresivamente un complejo cristalino entre la urea y las parafinas normales de la fracción de petróleo. Se puede seguir el progreso de la reacción extrayendo una muestra de la emulsión formada, y centrifugándola para separar los hidrocarburos que no han reaccionado y constituyen el refinado,

10 del cual se mide la densidad. La solicitante ha comprobado que la densidad del refinado alcanza su valor máximo después de veinte minutos de agitación.

Se hace cesar entonces la agitación, y una parte del refinado se separa en superficie. Para obtener la separación de la porción de refinado mantenido en emulsión en la

15 solución de urea que encierra el complejo, se somete la masa, durante aproximadamente de 20 a 30 minutos, a un burbujeo moderado de aire que arrastra las gotitas de refinado retenidas en el lodo de solución de urea y de complejo. Se se-

20 para el refinado así obtenido en superficie.

El lodo de solución de urea y de complejo es calentado a 60 grados centígrados, lo cual destruye el complejo, liberando las parafinas normales, que constituyen el extracto, y regenerando la urea, que pasa de nuevo a la solución caliente. El extracto que se ha decantado en superficie es

25 recuperado.



- 16 - 209546

Se obtiene en esta operación el balance siguiente:

	Cantidades	Densidad a 15 grados centígrados
Carga inicial:	100	0'7905
Refinado	73	0'7946
Extracto	27	0'7795

E J E M P L O 2

Se prepara la misma solución de urea, en metanol al 90 por 100, que contenga, a 20 grados centígrados, el 12 por por 100 de urea en exceso con relación a la solución saturada a esta temperatura, pero con la urea que contenga 1 por 100 de biuret.

Se tratan, exactamente como en el ejemplo 1, 100 partes de la misma fracción de petróleo bruto de Kuwait por 300 partes de esta solución de urea al 1 por 100 de biuret.

Se obtiene entonces, después de 15 minutos de agitación, un refinado cuya densidad alcanza su valor máximo.

La separación del refinado se hace como en el ejemplo 1, por un burbujeo moderado de aire. Una vez separado el refinado, se calienta el complejo a 60 grados centígrados para liberar el extracto y regenerar la urea.

Se obtiene así el balance siguiente:

	Cantidades	Densidad a 15 grados centígrados
Carga inicial:	100	0'7905
Refinado	76	0'7966
Extracto	24	0'7715

23 MAY



- 17 - 209546

Se observa que en los dos ejemplos 1 y 2 la separación del refinado por burbujeo de aire es muy clara. Por otra parte, en el ejemplo 2 la presencia de biuret en la urea favorece netamente la reacción, dando un refinado de densidad más elevada, y por consiguiente más exento de las parafinas normales, y un extracto que tiene una densidad más débil que la del ejemplo 1, lo que demuestra que es más rico en parafinas normales.

E J E M P L O 3

Se prepara una solución de urea al 1 por 100 de biuret en un disolvente ternario formado por una mezcla de metanol de agua y de etileno-glicol, solución que tiene la constitución siguiente:

Urea a 1 por 100 de biuret. . . . .	40'5	por 100
Metanol a 96 por 100. . . . .	34'3	por 100
Agua. . . . .	10'0	por 100
Etileno glicol. . . . .	15'2	por 100
	<u>100'0</u>	por 100

Esta solución de urea encierra 12 por 100 de urea en exceso sobre la saturación a la temperatura de 20 grados centígrados.

Se agitan enérgicamente 100 partes de la fracción de límites destilatorios 155-240 grados centígrados obtenida a partir de un petróleo bruto de Kuwait con 300 partes de esta solución de urea, previamente llevada a 40 grados centígrados para disolver toda la urea (en exceso sobre la sa-



23 MAY.

- 18 - 209546

turación a 20 grados centígrados), y luego se enfría rápidamente agitando. La reacción con agitación enérgica se continúa regulando la temperatura a 20 grados centígrados. Se siguen los progresos de la reacción estudiando el aumento de densidad de fracciones del refinado obtenidas por centrifugación de tomas de ensayo sucesivas de la emulsión.

5

El máximo de densidad es alcanzado después de 30 minutos de agitación, que es el índice a que todas las parafinas normales susceptibles de formar un complejo a 20 grados centígrados con la urea son eliminadas del refinado.

10

Se separa entonces el refinado por decantación, practicando en la emulsión un burbujeo moderado de aire durante 15 minutos, lo que rompe la emulsión y permite a la mayor parte de las gotitas de refinado separarse del lodo de cristales de complejo en la solución de urea.

15

El lodo de solución de urea, que tiene el complejo en suspensión, es calentado a 60 grados centígrados para destruir dicho complejo y liberar el extracto formado por parafinas normales. La urea del complejo es regenerada y disuelta, mientras que el extracto es separado por decantación en superficie.

20

El balance de la operación es el siguiente:

	Cantidades	Densidad a 15 grados centígrados
Carga inicial:	100	0'7905
Refinado	84	0'796
Extracto	16	0'760

28 MAR



- 19 - 209546

El extracto así obtenido contiene el 79 por 100 de parafinas normales.

E J E M P L O 4

5 Se comprende la operación descrita en el ejemplo 3, hasta la separación del refinado por decantación con burbujeo de aire.

Una vez separado el refinado, se lava el lodo de cristales de complejo en la solución de urea con 30 partes de una fracción de petróleo de límites destilatorios 100-120 grados centígrados (en relación a las 100 partes de fracción petrolera de intervalo destilatorio 155 a 240 grados centígrados tratados en este ejemplo)

15 El lavado tiene lugar en presencia de una agitación mecánica de 5 minutos que pone en emulsión el disolvente de lavado en la fase constituida por la solución de urea y el complejo. Se realiza muy rápidamente la separación del disolvente de lavado por burbujeo moderado de aire en la masa de la emulsión.

20 El disolvente de lavado arrastra prácticamente la mayor parte de gotitas de refinado que habían quedado fijadas en los cristales de complejo. Se destila el disolvente de lavado para separar este refinado, que es añadido al refinado de la primera decantación.

25 En fin, se calienta a 60 grados centígrados el lodo de solución de urea, que tiene en suspensión los cristales de complejo, para destruir este complejo y regenerar la urea. El extracto, que es separado por decantación de la solución de urea regenerada, contiene una pequeña



23 MAY 5

- 20 - 209546

cantidad de disolvente de lavado que ha quedado fijada a los cristales de complejo; se separan finalmente por destilación este disolvente de lavado y el extracto.

El balance de la operación es el siguiente:

	Cantidades	Densidad a 15 grados centígrados
Carga inicial:	100	0.7905
Refinado	88	0.796
Extracto	12	0.750

5 El extracto así obtenido encierra el 96 por 100 de parafinas normales.

Comparando los resultados obtenidos en los ejemplos 1, 2 y 3 se comprende la eficacia de una solución de urea (que contenga biuret) en el disolvente ternario metanol-agua-etileno-glicol, bajo el punto de vista de la selectividad de la separación realizada.

10 La comparación de los ejemplos 3 y 4 pone en evidencia la mejora importante de selectividad que resulta del lavado del lodo, formado por los complejos y la solución de urea, por un disolvente más volátil que la fracción de petróleo tratada. Tal comparación demuestra que el procedimiento permite fabricar parafinas normales de elevado grado de pureza.

20 Como se ha dicho anteriormente, por vía de ilustración, vamos a describir a continuación una instalación industrial apropiada para la puesta en práctica en continuo del procedimiento objeto de la invención (particularmente en el caso



- 21 - 209546

del ejemplo 4), representada, a título no limitativo, en los dibujos adjuntos. La figura 1 es una representación esquemática de dicha instalación y la figura 2 es una planta, parcialmente en sección, que muestra un recipiente decantador provisto de medios para la distribución de los gases.

El acumulador de solución de urea o cuba de almacenaje 1 es mantenido a la temperatura de 42 grados centígrados, ligeramente por encima de la temperatura de saturación. Es ventajoso emplear para ello una camisa de agua caliente a 42 grados centígrados (no representada en el dibujo), para evitar los recalentamientos locales que provocarían una hidrólisis de la urea. Esta solución de urea a 42 grados centígrados es impelida por la bomba 2 hacia la tubería 23, mientras que la fracción de petróleo que se ha de tratar HC es impelida por la bomba 3 hacia la tubería 21.

Una bomba 4 impele hacia la tubería 25, a 20 grados centígrados, una realimentación de emulsión de urea, de refinado, de complejo y de exeso de urea. Esta realimentación, después de haber recibido primero, a partir de la tubería 21, la fracción de petróleo que se ha de tratar, llega a la tubería 24 en la que recibe la solución de urea a 42 grados centígrados. La mezcla íntima se produce en la tubería 22 y en la bomba 5 que realiza la emulsión necesaria para la reacción. Es muy ventajoso poner en práctica, según una característica de la invención, una realimentación de la emulsión de complejos en la solución de urea, para evitar que la carga de hidrocarburos frescos y la solución de urea a 42 grados centígrados se encuentren directamente, lo que ocasiona-



209546

- 22 -

ría taponamientos frecuentes en las tuberías. Por otra parte, la realimentación a 20 grados centígrados encontrando la solución de urea a 42 grados centígrados provoca un enfriamiento brusco y eficaz de ésta, lo que es favorable para la formación de cristales de urea de pequeñas dimensiones, y por consiguiente para la formación rápida del complejo.

La emulsión ya preenfriada es impelida, por la bomba mezcladora 5, a través del refrigerador 6 enfriado por agua fría u otro fluido refrigerante que entra por 7 y sale por 7'. La temperatura es de este modo realizada a 17 grados centígrados (para una temperatura de reacción de 20 grados centígrados en los reactores 8 y 9). La emulsión entra primero por la tubería 29 en el reactor 8, y después por la tubería 30 en el 9; la reacción se efectúa, y como que es ligeramente exotérmica la temperatura se eleva de 17 grados centígrados a 20 grados centígrados, que es la escogida para efectuar la reacción.

Los reactores 8 y 9 están provistos de dispositivos de agitación mecánica 31 y 32. Cuando la reacción termina en la parte superior del reactor 9, la emulsión pasa al decantador 10. La bomba 4 suministra la cantidad de emulsión necesaria para la realimentación mencionada.

El decantador 10, cuyo fondo es horizontal, es enteramente cerrado, y posee en su parte inferior un tramo 10a de distribución de gas. Un ventilador o un compresor 11 aspira, en la parte superior del decantador, los gases de su atmósfera y los impele al tramo de distribución 10a que envía burbujas 10b de gas a través de la emulsión. Se regula la can-



23 M

- 23 -

209546

tividad de estas burbujas de gas 10b para obtener la ruptura de la emulsión por arrastre a la superficie de las gotitas de refinado.

5 El refinado sale del decantador 10 por 33 y puede ser lavado ulteriormente con agua en un aparato no representado.

10 La bomba 12 vuelve a tomar, de la parte inferior del decantador 10, la masa de lodo de solución de urea que encierra los cristales de complejo y las gotitas microscópicas de refinado (que no han podido ser separadas por el burbujeo de gas). Esta bomba 12 aspira igualmente el disolvente de lavado destinado a eliminar dichas gotitas de refinado no separadas, que constituirían una impureza del extracto. Este disolvente de lavado está formado, como se  
15 ha explicado anteriormente, por una fracción de petróleo más volátil que la fracción de petróleo HC tratada en la instalación. La bomba 12 pone en emulsión el disolvente de lavado en el lodo de solución de urea y de cristales de complejo, lo cual provoca un contacto íntimo entre el  
20 disolvente de lavado y los cristales, y libera a estos últimos de las gotitas restantes de refinado.

25 La emulsión pasa entonces al decantador 14, en el cual es fraccionada por un dispositivo 14a de burbujeo de gas 14b, idéntico al dispositivo 10a del decantador 10. Este burbujeo de gas es producido por un ventilador o un compresor 13.

El disolvente de lavado separado en superficie es evacuado por 26. Arrastra en disolución la mayor parte de las

23 MAY



- 24 - 209546

gotitas de refinado que provienen del lodo, formado por la solución de urea y los cristales de complejo, que sale del decantador 10.

5 Como que el procedimiento, objeto de la invención, está destinado particularmente a ser aplicado en una refinería de petróleo, se puede ventajosamente emplear el disolvente de lavado en las mezclas de carburantes o combustibles líquidos, o bien enviar este disolvente a una unidad de redestilación para la producción de disolventes, espíritu blanco u  
10 otro. Se puede igualmente redestilar aparte el disolvente de lavado para recuperar el disolvente con objeto de emplearlo nuevamente en la unidad de tratamiento, siendo añadida la débil cantidad de refinado, residuo de esta redestilación, al refinado.

15 La masa de lodo de solución de urea y de cristales de complejo, una vez lavada por el disolvente de lavado, es cogida del fondo del decantador 14 por la bomba 15 que la envía a un recalentador 16, calentado por vapor o por agua caliente, y sale a la temperatura de 60 grados centígrados,  
20 a la cual el complejo es destruido, cediendo por una parte el extracto de parafinas normales, y por otra parte la urea que pasa a solución reconstituyendo la solución de urea original. Las dos fases están separadas en el decantador 17 por decantación natural a 60 grados centígrados. El extracto  
25 es separado en superficie por 27.

La solución de urea a 60 grados centígrados, que contiene todavía en disolución o en suspensión una pequeña cantidad de extracto, se hace pasar por un refrigerante 18 que disminu-



- 25 - 209546

ye su temperatura a 42 grados centígrados, y después va a parar a un decantador 19 mantenido a 42 grados centígrados. A esta temperatura hay separación de una nueva cantidad de extracto, que es retirado seguidamente de la parte superior del decantador por 28. El extracto puede ser lavado con agua en un aparato no representado. Por una destilación final se separa el disolvente de lavado que contiene.

La solución de urea a 42 grados centígrados es tomada por una bomba 20 que la envía por 34 al acumulador 1 de solución de urea.

Con fines de simplificación, no se han representado los circuitos auxiliares, variadores de calor, los aparatos de regulación automática y los de válvulas que son necesarios para el funcionamiento de la instalación.

La figura 2 es una planta de la parte inferior de un recipiente de decantador que puede emplearse en el procedimiento de la invención.

Un tubo metálico de entrada 40 pasa a través de la pared 41 del recipiente cerca de su base, y está conectado a un repartidor metálico 42. A las desembocaduras 43 de dicho repartidor están adaptados unos tubos paralelos 44 de goma sintética o de material plástico, que se comunican en su otra extremidad por medio de un tubo cabezal 45. Los tubos 44 están perforados a lo largo de su longitud por unos pequeños orificios 46, para que por los mismos pueda emerger en forma de pequeñas burbujas un gas impelido en el tubo 40.

Queda entendido que se pueden aportar a los modos de realización descritos y representados diversos cambios, per-



209546

feccionamientos o adiciones, o reemplazar ciertos dispositivos por otros dispositivos equivalentes, sin alterar por ello la economía general de la invención.

5 El procedimiento objeto de la invención puede igualmente ser puesto en práctica para la separación de las olefinas normales o de mezclas de olefinas y de parafinas normales a partir de fracciones de petróleo o de mezclas de hidrocarburos que contengan estos productos, en particular las esencias y los gasoils de cracking y los aceites de  
10 esquistos.

## N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

15 1.- Un procedimiento para la cristalización extractiva de una mezcla de hidrocarburos, que comprende el tratamiento de dicha mezcla de hidrocarburos con una solución que comprende urea, con lo cual se forma una emulsión que consta de una parte líquida que comprende un refinado de derivados de urea y una parte líquida que comprende solución de urea, conteniendo dicha emulsión, en estado de sus-  
20 pensión, un derivado sólido de urea en presencia o en ausencia de urea sólida, separando las partes líquidas y, antes de y/o durante dicha separación, removiendo la mezcla mediante la producción de una corriente de burbujas de un  
25 gas inerte que pase a través de ella, con lo cual se forma una parte líquida superior que comprende el refinado, y se



209546

logra que las materias sólidas pasen a la parte líquida inferior que comprende solución de urea, efectuándose por decantación la separación de la parte superior del producto remanente, recuperando luego el extracto de la parte líquida remanente.

5

2.- Un procedimiento para la cristalización extractiva de una mezcla de hidrocarburos, que comprende el tratamiento de dicha mezcla de hidrocarburos con una solución que comprende urea, con lo cual se forma una emulsión que consta de una parte líquida que comprende un refinado de derivados de urea y una parte líquida que comprende solución de urea, conteniendo dicha emulsión, en estado de suspensión, un derivado sólido de urea en presencia o ausencia de urea sólida, separando las partes líquidas y, antes de y/o durante dicha separación, removiendo la mezcla mediante la producción de una corriente de burbujas de un gas inerte que pase a través de ella, con lo cual se forma una parte superior líquida que comprende el refinado, y se logra que las materias sólidas pasen a la parte líquida inferior que comprende solución de urea, efectuándose por decantación la separación de la parte superior del producto remanente, y mezclando luego el producto remanente con un disolvente lavador y separando las partes líquidas y, antes y/o durante dicha separación, removiendo la mezcla mediante la producción de una corriente de burbujas de un gas inerte que pase a través de ella, con lo cual se forma una parte líquida superior que comprende el disolvente lavador y se logra que las materias sólidas pasen a la parte líquida inferior que

10

15

20

25



- 28 - 209546

comprende solución de urea, efectuándose por decantación la separación de la parte superior del producto remanente, y recuperando después el extracto de la parte líquida remanente.

- 5           3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el disolvente lavador tiene un punto de ebullición superior por debajo del punto de ebullición inferior de la mezcla de hidrocarburos sometida a tratamiento.
- 10           4.- Un procedimiento según la reivindicación 3 en el que el disolvente lavador decantado se destila fraccionadamente, y se beneficia una fracción que comprende hidrocarburos refinados.
- 15           5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 3 o 4, en el que los hidrocarburos en extracto se destilan fraccionadamente para la eliminación de los vestigios del disolvente lavador.
- 20           6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de hidrocarburos sometida a tratamiento es una fracción de la destilación del petróleo.
- 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el cual el disolvente lavador es una fracción del destilado de petróleo.
- 25           8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de la destilación del petróleo tiene un punto de ebullición inicial sobre 80 grados centígrados y un punto de ebullición final por debajo de 350 grados centígrados.



9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la solución de urea se produce disolviendo urea en un disolvente que comprende metanol.

5 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de urea se produce disolviendo urea en un disolvente que comprende agua.

10 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la solución de urea se produce disolviendo urea en un disolvente que comprende una proporción mayor de metanol y proporciones menores de agua y glicol etileno.

15 12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la solución de urea se satura a la temperatura del tratamiento con la mezcla de hidrocarburos.

13.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de urea comprende una pequeña proporción de biuret.

20 14.- Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que la cantidad de biuret empleada constituye 0'5 - 5'0 por 100 en peso de urea.

15.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas inerte es aire.

25 16.- La propiedad y la explotación exclusiva del objeto de la patente, sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores

23 MAY



- 30 -

reivindicaciones, cual objeto es: **209546**

"Un procedimiento para la cristalización extractiva de una mezcla de hidrocarburos".

Consta la presente memoria de treinta hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 23 de Mayo de 1953.

P. p. de: **ANGLO-IRANIAN OIL COMPANY, LIMITED.**

23 MAY

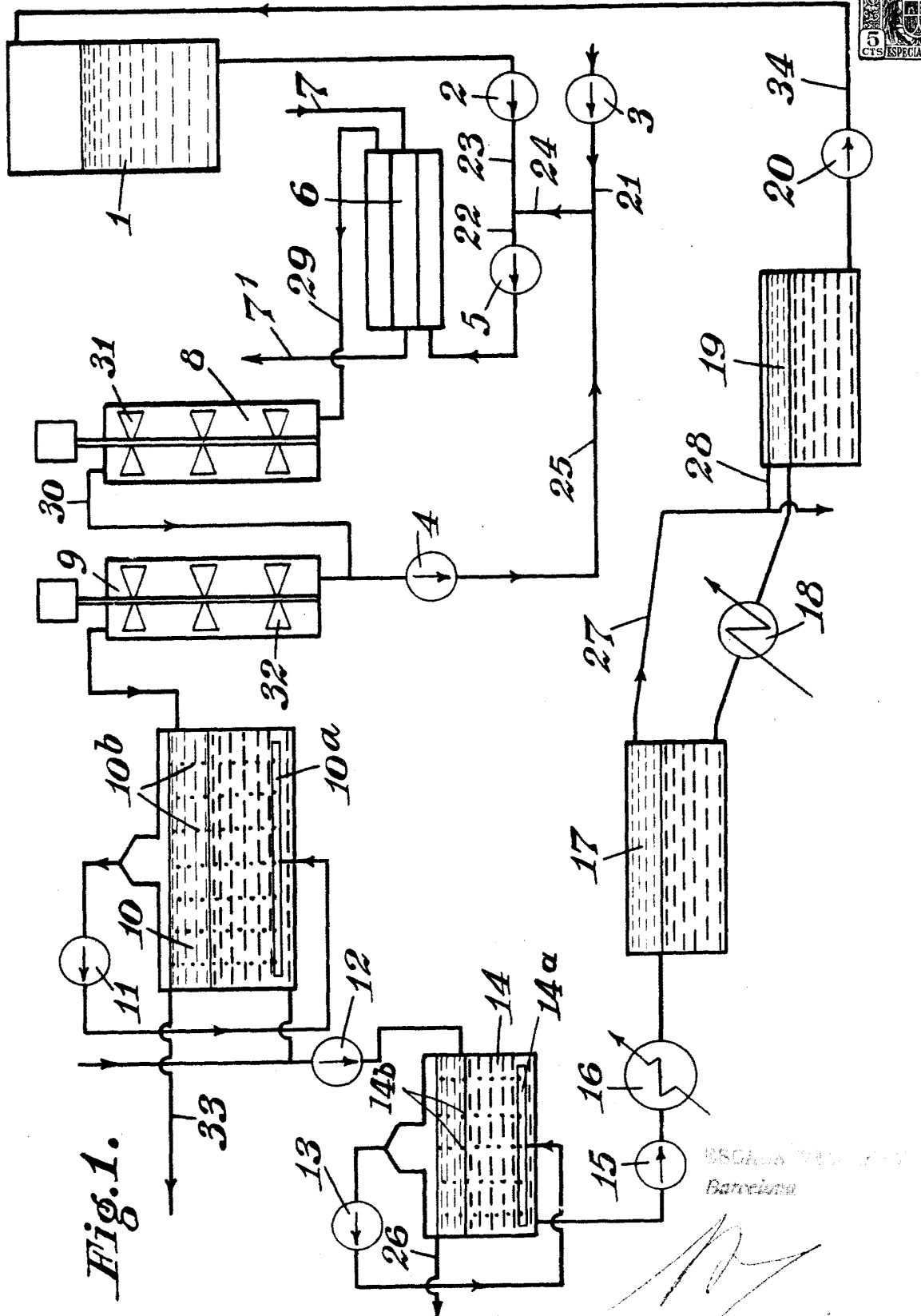


Fig. 1.

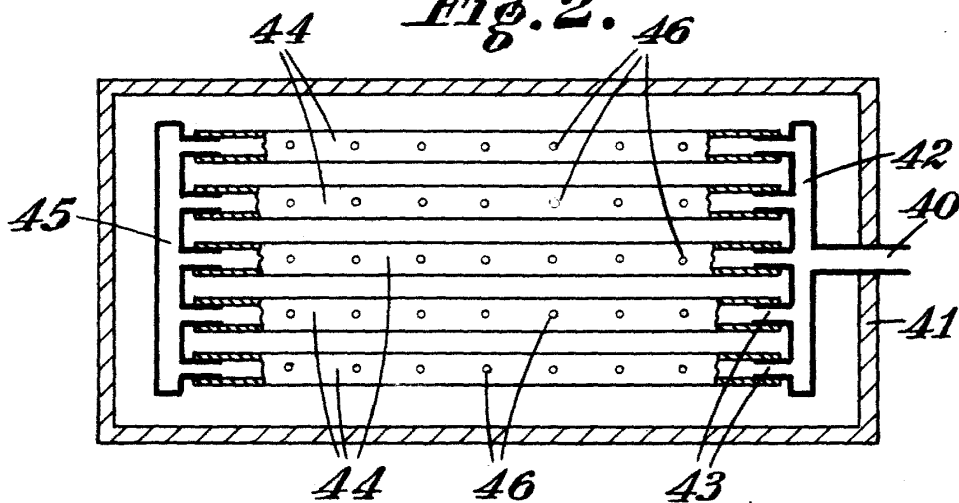
ESCOLA TÈCNICA DE BARCELONA

*[Handwritten signature]*



29 MAY.

Fig. 2.



SCOTT & BOWDEN  
Bancroft