



318095

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un método para la separación de hidrocarburos normales de cadena larga que tienen a lo menos diez átomos de carbono por molécula de sus mezclas con otros hidrocarburos" - - - -

a favor de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDON, E.C.2 (Gran Bretaña).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la separación de hidrocarburos normales de cadena larga de sus mezclas con otros hidrocarburos, particularmente de fracciones de petróleo.

5 Según la presente invención un método para separar hidrocarburos normales de cadena larga que tienen a lo menos 10 átomos de carbono por molécula de sus mezclas con otros hidrocarburos comprende la puesta en contacto de la mezcla con grafito cuya área de superficie es a lo menos 50 m<sup>2</sup>/gr. para absorber selectivamente los hidrocarburos normales.

10 De preferencia la separación es efectuada en presencia de un disolvente cuyo punto de ebullición es inferior al del material de carga, particularmente uno de los disolventes comunes para los hidrocarburos de elevado punto de ebullición, por ejem-



plc benceno, n-heptano, iso-octano, alcohol etílico, o éster de petróleo;

La mezcla es de preferencia puesta en contacto con el grafito en forma de solución diluida, de preferencia conteniendo  
5 entre 0.01 por ciento y 10 por ciento (peso por volumen) de los hidrocarburos normales. Dentro este orden la cantidad de n-hidrocarburos absorbida aumenta con la concentración de la solución.

La cantidad de hidrocarburo absorbida aumenta con el área  
10 de superficie del grafito; y el área de superficie es de preferencia, por esta razón, lo mayor posible de preferencia dentro del orden de 40-900 m<sup>2</sup>/g en particular 300-700 m<sup>2</sup>/g. El área de superficie del grafito puede incrementarse, por ejemplo, por molienda del mismo;

15 En una patente de la solicitante se describe un método para la producción de grafito de una nueva forma física particular que posee propiedades nuevas y mejores debido al aumento de capacidad para la preferente absorción de n-parafinas y reducida capacidad para la absorción de compuestos polar tales  
20 como los alcoholes orgánicos. El grafito preparado de esta manera es también apropiado para ser empleado en el método de la presente invención.

La cantidad de preferente absorción también varía inversamente con la temperatura y de preferencia la absorción es efectuada a una temperatura comprendida en el orden de -50°C a + 50°C.  
25

La naturaleza del disolvente ha sido también establecida para afectar la cantidad de absorción selectiva, la cual aumenta con la polaridad del disolvente.

Los hidrocarburos de cadena larga separables según el mé-



todo de la presente invención dependerán también de una cierta extensión del disolvente, la polar mayor del disolvente más bajo será el más inferior hidrocarburo de cadena larga que puede ser absorbido. Por ejemplo empleando n-heptano, pueden ser absorbidos hidrocarburos de  $C_{24}$  y superiores mientras que empleando alcohol etílico pueden ser absorbidos hidrocarburos tan inferiores como  $C_{10}$ .

La actividad de absorción ha sido, además, establecida para aumentar con el aumento de la cadena larga.

La subsiguiente desabsorción de los hidrocarburos selectivamente absorbidos puede efectuarse por cualquiera de los métodos acostumbrados, por ejemplo, por baldeo con un exceso de disolvente tal como benceno, calentando o evacuando.

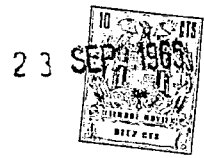
El procedimiento de la presente invención puede ser utilizado, por ejemplo, para el aislamiento y concentración de compuestos con cadenas parafínicas normales largas de destilados de petróleo pesado. En particular, no obstante, el proceso es preferido para la reducción de los puntos de obscuridad y puntos de fluidez de fracciones de petróleo y para el desparafinado de fracciones de petróleo especialmente para producir fracciones que tengan elevados índices de viscosidad y también débiles contenidos de azufre.

La invención es ilustrada con referencia a los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

10.3 gramos de un petróleo lubricante de 160/95 grado derivado de una mezcla de petróleos crudos Kuwait e Irak son disueltos en 100 mls. de isooctano y la solución rebajada con

31000



19.5 gramos de grafito sintético terroso en aire con un área de superficie BET de 450 m<sup>2</sup>/g. El producto rebajado fué filtrado a temperatura ambiente conteniendo después de la filtración 75 por ciento en peso del petróleo original de que se obtuvo. El filtrado fué entonces lavado con tolueno a 80°C obteniéndose entonces un producto formado con un 25 por ciento en peso del petróleo original. Los resultados están reunidos en la Tabla 1 siguiente:

T A B L A 1

Producto de alimento	Viscosidad cSt	Índice de viscosidad	Punto de curidad °F	Azulfre % peso	Análisis del tipo de carbono	Color
	100 °F: 210 °F				C <sub>p</sub> : C <sub>N</sub> : C <sub>A</sub>	
70 (por filtración)	96.49	10.44	98	-15	0.62 : 64.33 : 3	blanco agua
25 (por levigación con tolueno caliente)	100.48	11.11	104	+ 5	- : - : -	amarillo
Alimento	109.8	11.23	96	0	1.14 : 66.30 : 4	amarillo

EJEMPLO 2

8.0 gramos de un petróleo de 30/97 grado derivado de petróleo crudo Zarzatine fueron disueltos en 70 mililitros de isoctano y la solución rebajada con 32.0 gramos del grafito del Ejemplo 1, repitiéndose el proceso de este ejemplo. Los resultados están reunidos en la Tabla 2 siguiente:

318095



T A B L A 2

65 (por filtración)	38.40	5.66	93	-15	-	-	-	-	blanco agua
30 (por levigación con tolueno no caliente)	32.67	5.39	110	+10	-	-	-	-	amarillo
Alimento	36.66	5.60	99	+ 4	-	-	-	-	amarillo

EJEMPLO 3

5.05 gramos de una fracción nafténica/parafínica obtenida por extracción disolvente selectiva del petróleo 160/95 grado del ejemplo 1 fueron disueltos en 50 mililitros de isoctano y la solución rebajada con 21 gramos del grafito del mismo ejemplo 1, repitiéndose el proceso de este ejemplo. Los resultados están reunidos en la Tabla 3 siguiente:

T A B L A 3

Producto % peso de alimento	Viscosidad est	índice de viscosidad	Punto de ebullición	Azu- fre	Análisis del tipo de carbón			Color	
to	100°F 210°F		dad	% pe- so	C <sub>p</sub>	C <sub>N</sub>	C <sub>A</sub>		
65 (por filtración)	89.29	10.01	100	-20	-	63	37	0	blanco agua
33 (por levigación con tolueno caliente)	66.51	9.22	120	+10	-	75	25	0	amarillo paja
alimento	74.5	9.37	110	+ 5	-	67	33	0	blanco agua



EJEMPLO 4

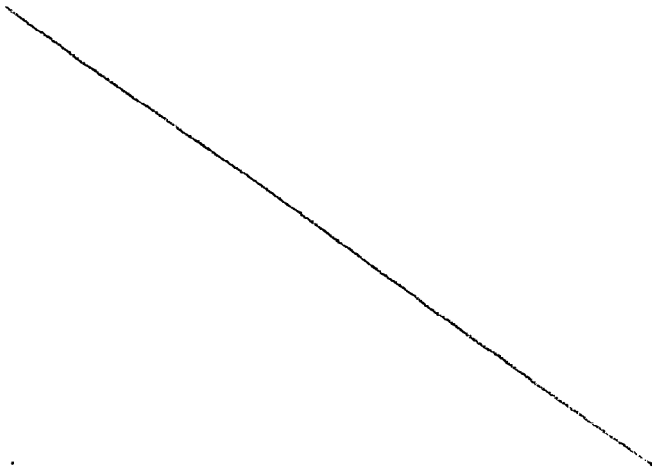
4 gramos de una parafina refinada obtenida por extracción disolvente selectiva del petróleo lubricante del Ejemplo 1 fueron disueltos en 50 mililitros de éter de petróleo y la solución rebajada con 17 gramos del grafito del mismo ejemplo 1 repitiéndose el proceso de tal ejemplo. Los resultados están reunidos en la Tabla 4 siguiente:

T A B L A 4

:47 (por	:	:	:	:	:	:	:	:	:
: filtra-	:	:	:	:	:	:	:	:	:blanco
: ción)	: 91.85:	: 10.06:	: 98	: + 5	: 0.48:	: 64:	: 33:	: 3	: agua
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:Alimento	: Temperatura de la	:	: 100	: 1.05:	-	-	-	-	:amari-
:	: cámara	:	:	:	:	:	:	:	:llo
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:oscuro
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

EJEMPLO 5

Un destilado parafínico Agha Jari fué tratado con grafito que tenía un área de superficie BET de 500 m<sup>2</sup>/g en una columna cromatográfica con una sucesión de disolventes los cuales están indicados, con los resultados obtenidos en la Tabla 5 siguiente:





23

- 7 -

T A B L A 5

Material de carga - 21.0 gramos  
 Gasto de flujo de - 90.0 gramos  
 Fuente - 50 ml/h

Caída de presión - 3.51 Kg/cm<sup>2</sup>  
 Altura de columna - 254 mm.  
 Diámetro de columna - 38.09 mm.

Acumulación: % petróleo: diluido	Volumen de disolven- te mililitros	Punto de obs- curidad OF	Punto de fluidez OF	Azufre %	Viscosidad		Indice de viscosidad	Color
					cSt	100°F : 210°F		
9	Eter de petróleo 50	Bajo -70	-45	0.1	53.3	6.81	88	blanco
17	Eter de petróleo 25	-8	-10	0.3	66.8	7.87	90	agua blanco
29	Eter de petróleo 50	27	30	0.6	70.9	8.27	92	agua amarillo
40	E-C7 100	47	50	0.9	73.2	8.26	87	paja amarillo
56	E-C7 500	57	60	1.0	78.1	8.55	86	paja amarillo
68	Benceno 500	66	75	2.5	120	9.99	58	paja amarillo
95	Benceno caliente (800C) 500	"	"	ca 3	"	"	"	obsouro
Alimento	"	"	105	ca 1.8	"	10.59	67	amarillo

310005

23 SEP 1953





23

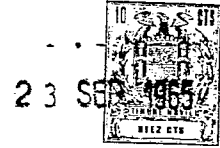
- 7 -

T A B L A 5

Material de carga - 21.0 gramos  
 Grafito - 90.0 gramos  
 Gasto de flujo diluyente - 50 ml/h

Acumulación: % petróleo: diluido	Volumen de disolvente mililitros	Punto de obs- curidad OF	Punto de fluidez OF	Azufre %
9	Eter de petróleo 50	Bajo -70	-45	0.1
17	Eter de petróleo 25	-8	-10	0.3
29	Eter de petróleo 50	27	30	0.6
40	n-C <sub>7</sub> 100	47	50	0.9
56	n-C <sub>7</sub> 500	57	60	1.0
68	Benceno 500	66	75	2.5
95	Benceno caliente (8000) 500	-	-	ca 3
Alimento	-	-	105	ca 1.8

318005



s Caída de presión - 3,51 Kg/cm<sup>2</sup>  
 s Altura de columna - 254 mm.-  
 Diámetro de columna - 38,09 mm.

Azufre %	Viscosidad cSt		Índice de viscosidad	Color
	100°F	210°F		
0.1	53.3	6.81	88	blanco agua
0.3	66.8	7.87	90	blanco agua
0.6	70.9	8.27	92	amarillo paja
0.9	73.2	8.26	87	amarillo paja
1.0	78.1	8.55	86	amarillo paja
2.5	120	9.99	58	amarillo oscuro
ca 3	-	-	-	amarillo
ca 1.8	-	10.59	67	



Los datos superiores indican que los destilados parafí-  
nicos Agha Jari rinden de 5 a 10 por ciento por peso de petró-  
leo con un contenido de azufre de 0.1 - 0.2 por ciento por pe-  
so y un punto de fluidez bajo los  $-60^{\circ}\text{C}$ ; el producto de pe-  
5 tróleo con un punto de fluidez  $+10^{\circ}\text{F}$  es más elevado, entre,  
25 y 35 por ciento, con el contenido de azufre variando entre  
0.1 y 0.4 por ciento en peso. Todos estos petróleos son blan-  
cos agua o amarillo muy pálido.

El volumen de disolvente requerido para disluir las de-  
10 seadas fracciones de petróleo a temperatura de cámara fué  
150 ml. de un total de 750 ml necesarios para desplazar to-  
do el petróleo desde 90 gramos de grafito.

Disolventes apropiados para emplear a temperatura de  
cámara pueden ser cualquiera hidrocarburo parafínico lige-  
15 ro que hierva por debajo los  $60^{\circ}\text{C}$ . Para una etapa de disc-  
lución final caliente puede emplearse por ejemplo benceno,  
como en el ejemplo presente, o tolueno. En el ejemplo pre-  
sente 500 ml de benceno a  $80^{\circ}\text{C}$  se requirieron para separar  
20 por absorción compuestos parafínicos y aromáticos desde los  
90 gramos de grafito.

#### EJEMPLO 6

Un destilado parafínico Libyan fué tratado de manera si-  
milar a la empleada en el ejemplo 5 como se indica en la  
Tabla 6 siguiente:



23

310095



23

- 9 -

T A B L A ( 6

Material de carga -- 20.15 gramos  
 Grafito -- 85 gramos  
 Gasto de flujo diluyente -- 50 ml/hr

Caida de presión -- 3,51 Kg/cm<sup>2</sup>  
 Altura de columna -- 254 mm.  
 Diámetro de columna -- 38,09 mm.

Acumulación % petróleo diluido	Volumen de disolvente ml.	Punto de flui- dez °F	Viscosidad cSt	Índices de viscosidad	Color
1.8	Alcoholato de aviación	-70	-	-	blanco agua
8.4	Alcoholato de aviación	-25	18.77	100	blanco agua
16.3	Alcoholato de aviación	+25	13.11	117	blanco agua
22.2	Alcoholato de aviación	-	-	-	blanco agua
28.4	Alcoholato de aviación	-	-	-	blanco agua
48.4	Alcoholato de aviación con caliente (80°C)	Sólido a temperatura de mar	-	-	blanco agua
61.6	Alcoholato de aviación caliente (80°C)	Sólido a temperatura de mar	-	-	blanco agua
79.6	Benceno caliente (80°C)	Sólido a temperatura de mar	-	-	amarillo
99.8	Etanol/benceno caliente (80°C)	Sólido a temperatura de mar	-	-	amarillo
Material de carga	-	100	4.26	90	amarillo







EJEMPLO 7

La completa separación de destilados parafínicos de componentes desparafinados y componentes parafínicos más aromáticos toma lugar cuando la velocidad de dilución (incluyendo la alimentación de material de carga) es 600 ml por 100 gramos de grafito por hora. Esta velocidad de dilución puede ser activada empleando capas finas de grafito en polvo con un diámetro en relación a la altura de cerca 2. El tratamiento por lotes de destilado parafínico Kuwait empleando 24 gramos de grafito (área de superficie BET de 658 m<sup>2</sup>/g) por 6 gramos de petróleo con 15 minutos de tiempo de contacto da los resultados siguientes:

T A B L A 7

Acumulación % de producto de petróleo	Volumen del disolvente ml.	Punto de fluidez °F	Viscosidad cSt	Índice de viscosidad	Azufre %	
30 (filtrado)	60 (éster de petróleo)	0	71.3	8.46	97	1.24
95 (diluido)	150 (tolueno ca.liente (80°C))	cerca +70°	-	-	-	-
Material de carga	-	cerca +70°	93.03	9.21	77	2.71



EJEMPLO 8

Productos elevados de petróleo de bajo punto de oscuridad y de fluidez pueden obtenerse empleando una mezcla de benceno y alcohol como disolvente durante la separación. Cuando se emplean destilados parafínicos Oriente Medio, este proceso de elevados productos de petróleos con puntos de oscuridad muy bajos pero relativamente altos contenidos de azufre y aromáticos. Los detalles de fraccionación en una columna cromatográfica por este método de un destilado parafínico Agha Jari se dan en la Tabla 8.

T A B L A 8

Material de carga - 25 gramos  
 Grafito - 90 gramos  
 Disolvente - 20% etanol con benceno

Caída de presión - 3.51 Kg/cm<sup>2</sup>  
 Altura de columna - 254 mm.  
 Diámetro de columna - 38.09 mm.

Acumulación: % de producto de petróleo	Volumen del disolvente ml.	Punto de oscuridad °F	Punto de fluidez °F	Viscosidad cSt		Índice de viscosidad	Azufre %	Color
				100°F	210°F			
5.1	50	-60	-35	-	-	-	-	Amarillo
28.3	50	-18	-15	99.7	9.54	75.5	1.2	Amarillo
59.3	50	26	30	111	9.99	70	1.64	Amarillo obscuro
99.0	600 a 80°C	-	ca 120	-	-	-	ca 3	Amarillo obscuro

EJEMPLO 9

Quando se emplea grafito para el tratamiento de petróleos libres de compuestos aromáticos y azufre él absorbe de preferencia los componentes con un elevado porcentaje de átomos de carbono.



312005

23 SEP 1965

- 13 -

el material absorbido, que puede ser desabsorbido con el mismo disolvente a cerca 100°C, tiene un índice de viscosidad incrementado comparado con el petróleo de origen. La porción de Nafteno y Parafina de un Kuwait BG 160/95 tratado de esta forma da las fracciones siguientes:

T A B L A 10

Acumulación % de producto de petróleo leo	Volumen del disolvente ml.	Punto de fluidez °C	Viscosidad cSt		Índice de vis- cosidad
			100°F	210°F	
70 (filtrado)	250	-20	71.24	9.07	110
30 (diluido)	400 (90° C)	-	62.76	8.86	121
Material de carga	-	+ 5	79.56	9.72	109

## EJEMPLO 11

Resultados similares se obtienen tratando petróleos comerciales técnicos blancos. Se pueden obtener petróleos con puntos de obscuridad por bajo de -60°F similarmente por disminución de la proporción de petróleo a grafito a 1 : 5. El producto de tal petróleo es cerca del 30 por ciento en peso del material de carga. Así Naftenos y Parafinas de un petróleo BG 150/75 tratado con grafito rinden el 32 por ciento del petróleo con un punto de obscuridad por bajo de -60°F y VI de 98.



## 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:

- 5 1.- Un método para la separación de hidrocarburos normales de cadena larga que tienen a lo menos 10 átomos de carbono por molécula de sus mezclas con otros hidrocarburos, caracterizado por el hecho de que consiste en poner en contacto la mezcla con grafito que tenga un área de superficie de a lo menos 50 m<sup>2</sup>/gr. selectivamente para absorber los hidrocarburos normales.  
10
- 2.- Un método, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la separación se efectúa en presencia de un disolvente cuyo punto de ebullición es inferior al del material de carga, como es el benceno, n-heptano,  
15 iso-octano, alcohol etílico, o éter de petróleo.
- 3.- Un método, tal como el especificado en 2, caracterizado por el hecho de que la mezcla de material de carga es puesta en contacto con el grafito en forma de una solución diluida que contiene entre 0.01 por ciento y 10 por ciento,  
20 en peso por volumen, de los hidrocarburos normales.
- 4.- Un método, tal como el especificado en 1-4, caracterizado por el hecho de que el área de superficie del grafito está entre el orden de 50-900 m<sup>2</sup>/g. en particular 300-700 m<sup>2</sup>/g.
- 5.- Un método tal como el especificado en una cualquiera  
25 de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por el hecho de que la separación es efectuada a una temperatura dentro del orden de -50°C a +50°C.

318095 23 SEP 1965



6.- "Un método para la separación de hidrocarburos normales de cadena larga que tienen a lo menos 10 átomos de carbono por molécula de sus mezclas con otros hidrocarburos".

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

Barcelona, 23 de Septiembre de 1965.

E. LAVIN REYNALDO  
p. p.