



30 00
47070

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

N.V. NEDERLANDSE RAFFINADERIJ VAN
PETROLEUMPRODUCTEN

entidad holandesa, domiciliada en
Sparndamseweg 466, Haarlem, Holanda,
relativa a:

"METODO PARA REFINAR HIDROCARBUROS"

=====

Inventor: Jacobus Johannes Smit

Prioridad: Solicitud de patente en Gran Bretaña
nº 4900L/66 de fecha 1 noviembre 1966.



347070

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la refinación de hidrocarburos mezclados, particularmente hidrocarburos de petróleo. Más particularmente, se refiere a la refinación de hidrocarburos de petróleo o fracciones de hidrocarburos de petróleo que contienen, además de otros compuestos de hidrocarburos, constituyentes tales como compuestos orgánicos de azufre (por ejemplo mercaptanos, alquildisulfuros, alquilsulfuros, tiofeno y sus homólogos), compuestos de hidrocarburos no saturados, compuestos de nitrógeno y compuestos oxigenados, los cuales constituyentes pueden ser perjudiciales para la aplicación del producto finalmente refinado. - - - - -

Es un propósito de la presente invención proporcionar un procedimiento por medio del cual pueden reducirse las cantidades de tales constituyentes no deseables de los hidrocarburos o incluso pueden eliminarse los constituyentes no deseables. - - -

Se conocen muchos procedimientos de refinación tales como por ejemplo refinación con solventes selectivos tales como furfural y SO₂ líquido, tratamiento con absorbentes tales como arcilla activada, hidrogenación y tratamiento con ácido sulfúrico o con SO₃ gaseoso. Son también conocidos los procedimientos de refinación con fluoruro de (BF₃), con hidrato de fluoruro de boro (BF₃H₂O) y con complejos de fluoruro de boro que no sean hidrato de fluoruro de boro, en combinación con BF₃ gaseoso. - - -

Las memorias de patente norteamericana nums. 2.416.465,

30 60



2.495.851 y 2.745.792 pueden citarse como referentes al tratamiento de hidrocarburos por tales métodos en los que se implican BF_3 , complejos de BF_3 o complejos de BF_3 , que no sean $\text{BF}_3\text{H}_2\text{O}$, en combinación con BF_3 . La mayor parte de estos procedimientos se basan en la extracción de los hidrocarburos por medio de complejos de BF_3 o en la polimerización de los no saturados que permanecerán en solución en el hidrocarburo y que pueden eliminarse por destilación del hidrocarburo tratado con BF_3 . En el caso de materiales de partida pesados se ha hallado que por medio de la extracción con complejos de BF_3 , que no sean $\text{BF}_3\text{H}_2\text{O}$, era muy difícil obtener la completa separación de fases. - - - - -

Sin embargo, la presente invención se basa en el descubrimiento de que los materiales de partida de hidrocarburos pueden refinarse ventajosamente con BF_3 gaseoso en combinación con agua o en combinación con hidrato de fluoruro de boro. Es una característica esencial de la presente invención el que la cantidad de BF_3 utilizada sea mayor que la necesaria para la formación de complejos con agua y el que los constituyentes indeseables se eliminen del hidrocarburo tratado por precipitación y no por extracción o destilación. - - - - -

El que el uso de BF_3 gaseoso en combinación con $\text{BF}_3\text{H}_2\text{O}$ se mencione también como práctica posible es debido al hecho de que tan pronto como el BF_3 gaseoso se pasa a través del hidrocarburo que contiene humedad acuosa puede formarse $\text{BF}_3\text{H}_2\text{O}$. - - - - -

El procedimiento según la presente invención puede realizarse sobre destilados de hidrocarburos de petróleo



- crudo, con fracciones de hidrocarburos de petróleo producidas del mismo por destilación, con materiales de partida de petróleo crudo y con mezclas artificiales de fracciones de petróleo, sobre hidrocarburos parcialmente refinados u otros
5. hidrocarburos no tratados o tratados, sobre subproductos obtenidos de la refinación o del desparafinado de fracciones de petróleo, sobre materiales de partida obtenidos por craqueo de hidrocarburos y sobre alquitrán de hulla y destilados de alquitrán de hulla. - - - - -
10. Esta lista de productos es sólo ilustrativa. Pueden tratarse de forma eficaz, según la presente invención, otros materiales de partida de hidrocarburos. - - - - -
- En un proceso preferido según la invención, se añade al producto de partida de hidrocarburos un pequeño porcentaje de agua y después se añade el BF_3 gaseoso a la mezcla del producto de partida de hidrocarburos. - - - - -
15. La cantidad de agua añadida al producto de partida de hidrocarburos es preferentemente de 0,1% a 5% en peso basado en los hidrocarburos. La cantidad de trifluoruro de boro gaseoso empleado puede variar dentro de amplios límites según el tipo de hidrocarburo a refinar y el contenido de constituyentes indeseables a eliminar. - - - - -
20. Se ha hallado que la temperatura de 0° a 90°C es conveniente para realizar el procedimiento de refinación según la invención aunque, si se desea, pueden emplearse temperaturas más altas o más bajas en casos especiales. - - - - -
- 25.



El procedimiento según la presente invención puede realizarse a presión atmosférica, pero las presiones más altas aceleran el proceso dando por resultado tiempos de contacto menores. - -

- 5. El tratamiento con una combinación de agua y un exceso de trifluoruro de boro gaseoso elimina ciertos componentes por formación de compuestos que son incompatibles con los hidrocarburos tratados, por ejemplo por polimerización, formación de complejos, formación de compuestos muy polares, coagulación de compuestos asfálticos, etc. - - - - -

- 10. Al realizar el procedimiento según la invención, después del tratamiento se forman dos fases estando compuesta una de las fases por los hidrocarburos refinados y estando compuesta la segunda fase por los compuestos incompatibles. Estas fases pueden separarse entre sí por sedimentación de gravedad o por otros métodos conocidos en sí. - - - - -

- 15. La fase de aceite refinado contendrá sólo un muy pequeño porcentaje de trifluoruro de boro, la otra fase precipitada contendrá la mayor parte del trifluoruro de boro junto con los constituyentes indeseables incompatibles. - - - - -

- 20. Es posible recuperar el trifluoruro de boro del precipitado por destilación a temperaturas apropiadas y/o por la aplicación de vacío. Después de la eliminación de las trazas de trifluoruro de boro de la fase de aceite refinado, este aceite puede utilizarse como un aceite de petróleo acabado como

- 25. a tal o puede someterse a un tratamiento de acabado, por ejemplo, un tratamiento con arcilla activada, un tratamiento con ácido sulfúrico, hidrogenación o cualquier otro tratamiento



de acabado. El resultado será un producto mejorado con un mejor color, una mejor estabilidad y un contenido reducido de constituyentes indeseables. - - - - -

- El procedimiento puede aplicarse a destilados de
5. petróleo para mejorar la calidad del gas-oil pesado y aceite lubricante ligero (spindle-oil) y los productos similares que se originan de la destilación atmosférica de petróleo crudo, pero es también muy valioso para refinar destilados al vacío como los utilizados para aceites lubricantes y para aplicaciones especiales tales como aceites para transformadores y eléctricos. Es también muy eficaz para el refinado de productos residuales. Un propósito adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para mejorar los materiales de partida de hidrocarburos obtenidos de la destilación del alquitrán
10. de hulla y de los materiales de partida obtenidos por craqueo de los hidrocarburos. - - - - -
- 15.

EJEMPLO 1

Un recipiente de reacción, provisto de un equipo de agitación, se llenó con 500 gramos de un aceite de cilindros no refinado (véase la especificación de la tabla I, columna 1).-

20.

Este aceite se calentó a una temperatura de 90°C después de lo cual se añadieron 3 gramos = 0,6% de agua. - - -

Después de ello, se introdujo BF_3 gaseoso en la mezcla del aceite de cilindros y de agua hasta que se absorbieron 15,5 gramos. La mezcla de reacción se dejó después separar en

25.



una capa superior de aceite refinado y una capa inferior formada por compuestos que eran inmiscibles con la capa superior. Después de decantación, se obtuvo una capa superior que pesaba 455 gramos y que contenía 0,12 gramos de BF_3 . La capa inferior inmiscible tenía un peso de 63,3 gramos. - - - - -

5.

La fase de aceite refinado se calentó a 200°C bajo un vacío de 30mm a fin de separar el BF_3 disuelto. Después de ello el aceite refinado se neutralizó con cal y se trató durante 30 min. con 5% de arcilla activada a una temperatura de 120°C . La fracción de aceite refinado obtenida por ello tiene las propiedades que se indican en la columna 2 de la tabla I que sigue. - - - - -

10.

La capa inmiscible separada se destiló también a una temperatura de $250-300^\circ\text{C}$ y a una presión atmosférica por lo que el BF_3 presente en esta fase se separó y se colectó para su reutilización. - - - - -

15.

TABLA I

	<u>Columna 1</u> Aceite de cilindro no tratado	<u>Columna 2</u> Aceite de cilindros tratado con BF_3
Densidad d_4^{20}	0,944	0,936
Visc. cS 140°F	459	303
Visc. cS 200°F	64,1	52
V.I.	0	25
% Azufre	0,33	0,19
% Nitrógeno básico	0,092	0,003
Color ASTM D1500	dil. 8	4
Color después del calentamiento durante 24h a 120°C	dil. 8	5,5



- De las cifras mencionadas anteriormente es evidente que el tratamiento descrito da por resultado un aceite con unas características considerablemente mejoradas y con un rendimiento antes del tratamiento con arcilla de más del 90%. Un método de refinación clásico aplicado al mismo aceite de cilindros, consistente en la refinación por solvente, con un solvente selectivo, seguido por tratamiento con ácido sulfúrico, neutralizado y tratamiento con arcilla, dará un rendimiento de aproximadamente 70% de aceite refinado, pero con un color de sólo 5,5/6 ASTM. - - - - -
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2

- Se añadieron 3 gramos de H₂O a 500 gramos de un aceite de partida brillante refinado (véase la especificación en la tabla II, columna 1) en el recipiente de reacción descrito en el ejemplo 1. Después de ello, se añadió BF₃ gaseoso a una temperatura de 90°C hasta que se absorbieron 20 gramos. - - -
- 15.

Los productos inmiscibles se separaron por centrifugación. Se obtuvo una fase aceite de 377 gramos, la cual fase contenía 0,4 gramos de BF₃. - - - - -

- Del mismo modo que se ha descrito en el ejemplo 1 se eliminó el BF₃ gaseoso. Después de ello el aceite se trató con arcilla activada al 5% durante 30 min, a 120°C. - - - - -
- 20.

Se halló una considerable disminución del contenido de azufre y también el contenido de nitrógeno básico era muy



inferior al que se hallaba en el material original (véase tabla II, columna 2). El producto final tenía una estabilidad de color mejorada. - - - - -

5. Durante el almacenaje a 120°C por 48 horas, el color cambió de 1,5 (ASTM D1500) a 2,5 (ASTM D1500). - - - - -

TABLA II

	<u>Columna 1</u>	<u>Columna 2</u>
Densidad	0,890	0,880
Visc. 140°F cS	103,4	90
Visc. 200°F cS	30,3	27
Nitrógeno básico %	0,012	0,001
Azufre %	1,28	0,6
Color ASTM D1500	6	L 1,5
Color después de envejecer 48 horas a 120°C	dil. > 8	2,5

EJEMPLO 3

Se añadieron 1,5 gramos de H₂O a 750 gramos de un destilado lubricante ligero (spindle-oil) (véase la especificación en la columna 1, tabla III) a una temperatura de 60°C, del mismo modo que se ha descrito en el ejemplo 1. - - - - -

10. Después se añadió BF₃ gaseoso hasta que se absorbieron 21 gramos de BF₃ gaseoso. La fase inmisible se separó por sedimentación por gravedad. Se obtuvieron 735 gramos de un



aceite refinado. Este aceite contenía 0,37 gramos de BF_3 . Por destilación, como se ha descrito en el ejemplo 1, se separó el BF_3 de esta fracción de aceite. - - - - -

5. El aceite se neutralizó después lavando con cal y tratando con arcilla activada al 2% durante 30 min. a 120°C . - - -

La especificación del aceite así obtenido se indica en la tabla III, columna 2. El producto original (tabla III, columna 1) se trató con arcilla activada al 5%, para comparar el resultado con el aceite tratado con BF_3 . - - - - -

10. Después de este tratamiento, este aceite tratado con arcilla tenía un color de 1,5 ASTM D1500. Ambos aceites se almacenaron a temperaturas de 120°C durante 96 horas. Después del almacenaje el aceite no tratado con BF_3 tenía un color de 4,5 ASTM D1500, mientras que el aceite tratado con BF_3 tenía un color de 1,5 ASTM D1500. - -, - - - - -

TABLA III

	<u>Columna 1</u> Aceite no tratado	<u>Columna 2</u> Aceite tratado con BF_3
Densidad	0,895	0,889
Visc. 100°F cS	12,2	11,8
Visc. 200°F cS	3,0	2,95
Color ASTM D1500	2,0	
Color Lovibond cel. 2"		0,5 Y



EJEMPLO 4

Un extracto determinado de aceite lubricante ligero obtenido de la extracción con furfural de un material de partida de aceite lubricante se sometió a un tratamiento con fluoruro de boro y agua. Se agitó una muestra de 500 g de extracto a la que se había añadido 0,63 por ciento en peso de agua durante aproximadamente 3 horas a 80°C. Durante este tiempo se hizo pasar BF₃ gaseoso a través del extracto agitado. Al final del tratamiento había sido absorbido el 5,3 por ciento en peso de BF₃ gaseoso. Después de sedimentación se obtuvieron dos capas. El producto refinado se trató con el 6 por ciento en peso de arcilla activada. - - - - -

Los resultados del tratamiento se indican a continuación: - - - - -

	Extracto ligero no tratado	Extracto ligero tratado sólo con arcilla (6%)	Extracto ligero tratado con BF ₃ y arcilla
Rendimiento	-	96%	86%
Visc. 20°C cS	698	690	451
Visc. 60°C cS	31	30	25
Visc. 100°C cS	7	7	6
Color ASTM D1500	dil. L 7,5	dil. 7,0	L 4,0

Otras variaciones y modificaciones de los detalles de esta invención aparecerán para los entendidos en la materia dentro del marco de las reivindicaciones anexas. - - - - -



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Método para refinar hidrocarburos, y más particularmente un material de partida de hidrocarburos, caracterizado porque comprende mezclar dicho material de partida de hidrocarburos en fase líquida con por lo menos 0,1% en peso de agua, agitar ésta mezcla para obtener en el aceite una dispersión homogénea de agua, introducir a continuación trifluoruro de boro gaseoso, en una cantidad en exceso respecto a la relación molar de 1:1 de agua y trifluoruro de boro, a través de dicha mezcla durante tiempo suficiente y a una temperatura apropiada para obtener una precipitación de los compuestos no deseables, y separar a continuación estos compuestos indeseables de la fase refinada por sedimentación, centrifugación o similar. - - - - -
10. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de agua empleada es de aproximadamente de 0,1 a 10% en peso del hidrocarburo. - - - - -
15. 3.- Método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se realiza a presión distinta de la atmosférica. - - - - -
20. 4.- Método según las reivindicaciones 1, 2 y 3,



caracterizado porque se recupera el agente de tratamiento por destilación del precipitado y de los productos separados.- -

5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque se realiza en forma continua con recirculación del agente de tratamiento recuperado en el proceso. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado por introducir trifluoruro de boro gaseoso adicional en el sistema. - - - - -

7.- Método según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por un tratamiento de acabado, tal como absorción, extracción, hidrogenación o cualquier otro tratamiento de acabado conveniente. - - - - -

8.- Método según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la cantidad de agua es reemplazada total o parcialmente por una cantidad equivalente de $BF_3 \cdot H_2O$.- - - - .

9.- "METODO PARA REFINAR HIDROCARBUROS". - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA. 30 OCT. 1907

P. A. M. CURELL SUÑER

Por Poder
Firmado: J. Carbonell