

409866



409866

P.- 52.870

3744 r

f.e-19-9-75

CL. C10G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de BALLESTRA S.p.A.

entidad italiana

establecida en Viale Bianca Maria 26, Milán, Italia

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER HIDROCARBUROS  
SATURADOS"

(Clase Internacional C10g)

16.1.73

- 1 -



# 409866

5 El objeto de la presente invención consiste en un método y un aparato adecuado para producir aceites blancos a partir de porciones de petróleo crudo con un elevado punto de destilación, que contiene cantidades relativamente altas de compuestos aromáticos sulfonables.

10 Además, el objeto de la presente invención consiste en general en un método y un aparato adecuado para la eliminación completa de hidrocarburos no saturados y/o aromáticos, u otros compuestos sulfonables, de hidrocarburos parafínicos saturados.

15 Los aceites blancos son un tipo particular de aceites minerales altamente refinados que contienen sólo hidrocarburos parafínicos e isoparafinas (nafténicos). Se usan para varios fines, en los que se requiere de un modo absoluto la ausencia de color, sabor y olor. Se producen varios tipos de aceites blancos, y, en correspondencia con el uso al que se destinan, difieren unos de otros según el grado de refinado y su viscosidad.

20 La materia prima para obtener dichos aceites blancos consiste en varios tipos de hidrocarburos (parafínicos, nafténicos, aromáticos) y pequeñas cantidades de compuestos orgánicos que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno.

25 Los hidrocarburos aromáticos (mono-, di-, policondensados) con cadenas parafínicas laterales de

16.1.73



# 409866

mayor o menor longitud, lineales o ramificadas, y los compuestos orgánicos que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno, son responsables del color, sabor, olor e irritación de la piel humana, y han de ser eliminados durante el proceso de refino.

En general, en el procedimiento a escala industrial, se emplea un procedimiento de sulfonación para eliminar dichos compuestos no deseables.

Inicialmente se usó oleum con diversos tantos por ciento de  $\text{SO}_3$  libre como agente de sulfonación; sin embargo, con este agente sulfonante se obtiene una gran proporción de ácidos sulfónicos insolubles, en forma de lodos. Estos ácidos retienen una cantidad importante de compuestos sulfonados solubles en aceite, que podrían usarse como subproductos, mientras que dichos lodos no pueden usarse como subproductos.

Además, la sulfonación con oleum es una reacción en la que el agente sulfonante se usa en un gran exceso, con lo que una parte considerable de los ácidos monosulfónicos solubles en aceite, y por lo tanto utilizables como subproductos, se degradan a ácidos polisulfónicos insolubles que no pueden usarse en absoluto como subproductos.

Las desventajas causadas por la sulfonación con oleum fueron resueltas usando, según un método patentado por la titular de la presente solicitud,  $\text{SO}_3$  gaseoso

16.1.73



409866

derivado directamente de la combustión de cantidades propor-  
cionadas de azufre fundido, y de la subsiguiente transforma-  
ción catalítica del  $\text{SO}_2$  producido en  $\text{SO}_3$ , cuya elevada reactivi-  
dad es reducida por el hecho de que es diluido en el gas  
5 portador, que consiste en nitrógeno, oxígeno y pequeñas can-  
tidades de  $\text{SO}_2$ .

Sin embargo, aun cuando se use  $\text{SO}_3$  gaseoso ob-  
tenido como se ha dicho anteriormente como agente de sulfo-  
nación, pueden surgir dificultades para separar la parte no  
10 sulfonada del aceite o crudo y los ácidos sulfónicos solu-  
bles en aceite procedentes del lodo insoluble, que consis-  
te principalmente en ácidos polisulfónicos.

Particularmente cuando el tanto por ciento  
de compuestos sulfonables es relativamente alto, por ej.  
15 superior al 20%, frecuentemente es muy difícil, si no impo-  
sible, separar dichos lodos ácidos del material tratado.  
No sólo es difícil la separación por sedimentación, sino  
también la centrifugación es muy difícil o técnicamente  
imposible (es decir, no practicable a escala industrial  
20 de una manera económicamente conveniente). Particular-  
mente cuando dichos lodos son viscosos y pegajosos, tien-  
den a adherirse sobre las paredes de los recipientes de  
reacción, de los recipientes de separación, o de las cen-  
trífugas.

25                      Cuanto más difícil es la separación mayo-

16.1.73

409866



res son las pérdidas de material tratado. Además, ha de indicarse que cuanto más alta es la viscosidad, el peso molecular y el punto de ebullición del material de partida, más alta es la temperatura durante el proceso de sulfonación.

Esto origina muy frecuentemente reacciones secundarias no deseables, tales como polimerización, condensación y oxidación, y aumenta la formación de di-sulfonatos.

Las reacciones secundarias citadas son en gran parte responsables de la naturaleza viscosa de los lodos ácidos formados, de la pérdida de sulfonatos de petróleo valiosos, solubles en aceite, y de la formación de una cantidad excesiva de trióxido de azufre, que ha de ser eliminado de los gases efluentes del aparato, para satisfacer las leyes cada vez más severas contra la contaminación del aire.

Los objetos de la presente invención son: (1) mejorar la separación de los lodos ácidos, (2) disminuir la temperatura de la etapa de sulfonación del procedimiento, impidiendo con ello las excesivas reacciones secundarias, así como la formación de  $SO_2$ , (3) aumentar el rendimiento de material refinado, y finalmente (4) mejorar la calidad de los compuestos sulfonados solubles en aceite.

Ahora, ha de indicarse que recientemente ha

409866



aumentado considerablemente el uso de disolventes del tipo llamado "inodoro", procedentes del petróleo.

Este tipo de disolvente, basado en porciones de fracciones de tipo "Queroseno" con un intervalo de destilación entre 120 y 280°C., se usa ampliamente en la obtención de productos en aerosoles, por ejemplo cosméticos, y como disolventes para pesticidas.

Aunque el producto final anterior, así como el material de partida, son sustancialmente diferentes de los aceites blancos anteriores y de la porción del crudo de la que han de derivarse dichos aceites blancos, este tipo de disolvente también se obtiene sulfonando, por ej. por medio de  $SO_3$  gaseoso, los componentes no parafínicos, por ej. los compuestos aromáticos u olefínicos y otros compuestos sulfonables presentes en el material de alimentación. En estas circunstancias, la firma solicitante pensó en conseguir las ventajas mostradas en los puntos 1 a 4 anteriores en la producción de aceites blancos, partiendo de petróleos crudos con un alto contenido de compuestos sulfonables, mezclando previamente el material de partida, que consiste en compuestos de aceite de alto peso molecular, con un material de partida que consta de fracciones de inferior peso molecular, teniendo también estas últimas una viscosidad inferior y un intervalo de destilación más bajo.

16.1.73



409866

Es conveniente usar un material de partida que consista en fracciones de bajo peso molecular de un tipo que, cuando se trata por sulfonación, da un producto aprovechable comercialmente.

5                   Con este fin pueden usarse fracciones con una temperatura de destilación entre 120 y 280°C., mientras que, como materiales de partida que consisten en fracciones de aceite de alto peso molecular, se usan compuestos de aceite que tienen una temperatura de destilación superior a  
10 320°C. Ha de indicarse que la separación de temperatura entre el punto final del intervalo de destilación de la fracción de inferior peso molecular, y el punto inicial del intervalo de destilación de la fracción de superior peso molecular es ventajosa, ya que facilita después la separación  
15 de los productos refinados por destilación.

Las fracciones de bajo punto de ebullición, después del refino por el método de la sulfonación, son productos comercialmente valiosos conocidos comúnmente como disolventes "desodorizados", ó "white spirits desodorizados", y/o "queroseno desodorizado".  
20

El efecto de esta mezcla previa es, no sólo cambiar la estructura del material de partida, por ej. disminuyendo la viscosidad, disminuyendo la temperatura de reacción, sino también cambiar la estructura del lodo  
25 ácido.

16.1.73



409866

Los compuestos sulfonables de inferior peso molecular de la fracción inferior tienen también una viscosidad mucho menor, con lo que los lodos ácidos de la mezcla tratada por sulfonación se hacen menos viscosos, más flúidos, y  
5 retienen menos material tratado.

La mezcla aún ligeramente ácida se somete a las etapas usuales de neutralización, lavado alcalino, etc., y de este modo los compuestos sulfonados solubles en aceite son eliminados por métodos conocidos, por ej. por medio de  
10 un lavado con disoluciones hidroalcohólicas. La mezcla exenta de ácidos se somete después a destilación, separando así el material de peso molecular superior del material de peso molecular inferior. Como se ha dicho anteriormente, es en este punto del procedimiento reivindicado en el que la se-  
15 paración de temperaturas entre el grado superior del intervalo de destilación de la fracción de inferior peso molecular, y el grado inferior del intervalo de destilación de la fracción de superior peso molecular, es particularmente ventajosa para realizar esta separación sin dificultad.

20 Ha de indicarse que por medio del procedimiento según la invención se hace posible emplear oleum para sulfonar compuestos sulfonables, aunque es preferible el uso de  $SO_3$  gaseoso diluído en un gas portador inerte.

25 Según una variación de la presente invención, su campo de aplicación puede ampliarse considerable-

16.1.72

409866

mente, tanto por variación del material de partida (material de alimentación), como para obtener proporciones ínfimas de compuestos aromáticos que quedan en el producto refinado cuando dicho límite inferior ha de reducirse a algunas docenas de partes por millón.

Se dijo anteriormente, que, para reducir al mínimo la formación de poli-condensados insolubles, la reacción de sulfonación de dichos compuestos se efectúa usando una cantidad sustancialmente limitada de  $\text{SO}_2$  gaseoso diluido en un gas portador inerte.

Se ha encontrado ahora que cuando se desea disminuir, en el producto refinado final, el tanto por ciento de compuestos aromáticos no sulfonados a algunas docenas de partes por millón, no puede usarse una proporción estequiométrica de reaccionante gaseoso. Es necesario usar un exceso, con el inconveniente de que el procedimiento da un menor rendimiento, con un aumento de lodo insoluble y pérdidas de sulfonatos solubles en aceite, que son retenidos y perdidos en los lodos citados.

El objeto de dicha variación de la invención es evitar este inconveniente, asegurando un alto grado de eliminación de los hidrocarburos aromáticos del producto final refinado.

El procedimiento según la invención para obtener hidrocarburos saturados purificados, y particularmente acei

409866



tes blancos, a partir de fracciones de petróleo crudo de alto punto de destilación, conteniendo dichas porciones grandes cantidades de compuestos aromáticos sulfonables, se caracteriza porque dichas fracciones de petróleo crudo de alto intervalo de destilación son mezcladas previamente con fracciones de petróleos crudos de inferior intervalo de destilación, que también contienen compuestos aromáticos sulfonables. Dicha mezcla es sometida después a la sulfonación, separación de los lodos que consisten en ácidos sulfónicos insolubles en aceite, neutralización y separación de los ácidos sulfónicos solubles en aceite. Finalmente, la fracción refinada de inferior peso molecular es separada por destilación entre 120 y 280°C, dejando la de superior peso molecular que destila por encima de 320°C, para obtener primero compuestos conocidos como queroseno desodorizado, y después aceites blancos.

La fracción de petróleo crudo de alto intervalo de destilación puede contener 35% en peso de compuestos sulfonables. La fracción de petróleo crudo de bajo intervalo de destilación puede contener hasta en un 30% en peso de compuestos sulfonables.

Según la invención, la sulfonación de la mezcla de fracciones de petróleo crudo, la separación de los lodos insolubles, la neutralización, y la separación de los ácidos sulfónicos solubles en aceite se efectúan en varias

409866



etapas.

La fracción de partida de los hidrocarburos con un intervalo alto de destilación tiene las características siguientes:

- 5
- peso molecular medio entre 315 y 400;
  - densidad entre 0,865 y 0,890;
  - viscosidad cinemática entre 12 y 35 cst. (a 37,7°C);
  - contenidos de compuesto sulfonable, hasta 35% en peso;
  - temperatura de ebullición superior a 320°C.

10 La fracción de partida de hidrocarburos con un intervalo bajo de destilación tiene las características siguientes:

- temperatura de ebullición entre 120 y 280°C;
- contenido de compuestos sulfonables, hasta 30% en peso.

15

Según una realización preferida de la invención, para separar la porción de compuestos aromáticos de la mezcla de hidrocarburos, dichos hidrocarburos aromáticos se sulfonan en al menos dos etapas, en una serie de reactores en los que la mezcla se trata con el agente sulfonante introducido en los reactores en paralelo. Este método según la invención se caracteriza porque el agente sulfonante se introduce en paralelo en porciones decrecientes en la etapa subsiguiente a la primera, y el exceso de agente de sulfonación separado de la última etapa se introduce en la pri

20

25

409866



mera, de modo que dicho agente sulfonante está presente en exceso en el último recipiente de reacción, mientras que la cantidad acumulada de agente sulfonante usado es aproximadamente igual a la estequiométrica.

5                    Según la invención, dicho agente sulfonante consta de  $\text{SO}_3$  gaseoso, que se obtiene quemando azufre fundido, y transformando después el  $\text{SO}_2$  obtenido en  $\text{SO}_3$  en presencia de un catalizador.

10                    El reactivo gaseoso así obtenido tiene la siguiente composición en volumen:

- $\text{SO}_3$	= 6 a 10%
- $\text{SO}_2$	= 0,1 a 0,2%
- $\text{N}_2 + \text{O}_2$	= 93,9 a 89,8%

15                    Dicho agente sulfonante gaseoso se introduce en el material de alimentación líquido que ha de ser tratado y es dispersado en el mismo por agitación, para limitar en cuanto sea posible la poli-sulfonación de los componentes aromáticos.

20                    Según la invención, la alimentación de los dos reaccionantes citados a cada etapa de reacción va acompañada de la eliminación de los compuestos insolubles producidos por la sulfonación de la porción aromática, de modo que esta porción ya sulfonada no puede participar en el  
25                    tratamiento sucesivo de dicha mezcla líquida. Según una

409866



realización particular de la invención, la porción de compuesto líquido tratada en cada etapa, después de la separación de la porción insoluble, se recircula parcialmente para diluir tanto la porción sulfonable del compuesto líquido que ha de ser tratado como el reactivo gaseoso que se dispersa en el interior de la masa líquida del compuesto a tratar.

El dispositivo para realizar el procedimiento según la invención comprende un conjunto de recipientes de reacción en serie, para el paso de uno a otro de la mezcla líquida a tratar, introduciendo en paralelo el reactivo gaseoso, así como retirando, por medio de dispositivos de separación, los compuestos insolubles producidos por la reacción en cada recipiente de reacción individual; dispositivos de separación para las porciones gaseosas que no han reaccionado del correspondiente recipiente de reacción, estando dichos dispositivos para separar el reactivo gaseoso del último recipiente de reacción conectados a los dispositivos de alimentación de dicho reactivo gaseoso al primer recipiente de reacción.

El dispositivo según la invención comprende además agitadores para dispersar dicho reactivo gaseoso en la mezcla de material de alimentación líquido que ha de ser tratada, y termo-reguladores adecuados para asegurar la temperatura deseada en diversas zonas de cada recipiente de

409866



reacción.

El dispositivo según la invención se caracteriza, finalmente porque, en una realización particular de la misma, cada recipiente de reacción está dividido en dos elementos solapados, formando ambos una zona cilíndrica superior unida por su fondo a una zona cónica o tronco-cónica; en donde dicho elemento superior penetra en el inferior por medio de un saliente cilíndrico, de modo que origina en la zona superior del elemento inferior una sección anular para recoger la mezcla líquida de reacción; estando dispuesta una placa desviadora adecuada frente a la abertura de dicho saliente cilíndrico del elemento superior, para evitar que la corriente de fluido que procede del elemento superior elimine la capa de compuestos insolubles de la reacción, depositada sobre el fondo del elemento inferior.

Los objetos, ventajas y características de la invención se pondrán de manifiesto además en la siguiente descripción, con referencia particular a los dibujos anexos, y a los ejemplos que se muestran más adelante.

En la Fig. 1 se muestra un esquema general del procedimiento según la invención.

En la Fig. 2 se muestra con mayor detalle la parte del aparato en la que se efectúa la sulfonación de los hidrocarburos no saturados según una primera variante de realización.

409866

26



Las Figs. 3, 4 y 5 son similares a la Fig. 2, pero se refieren a tres variantes más del aparato para realizar la invención.

5 En la Fig. 6 se muestra, a escala ampliada, uno de los recipientes de reacción mostrados en la Fig. 4.

Haciendo referencia particular a la Fig. 1, el dispositivo de sulfonación 1 recibe conjuntamente de 2 la porción pesada de petróleo crudo de la que se han de obtener los compuestos parafínicos crudos, de 3 la parte de 10 petróleo crudo de la que se ha de obtener el llamado quero seno desodorizado, y finalmente de 4 el  $\text{SO}_3$  gaseoso diluido en un gas portador que consiste principalmente en nitrógeno, oxígeno y porciones menores de  $\text{SO}_2$ . Ha de indicarse que el número 4 no indica un almacenamiento de  $\text{SO}_3$ , sino un 15 dispositivo para el producto dosificado del mismo.

El aparato para producir dosificadamente  $\text{SO}_3$  comprende, como se ha dicho anteriormente, unos medios de dosificación de azufre fundido, medios de combustión del mismo para producir  $\text{SO}_2$ , y finalmente una cámara con catalizador (convertidor) para transformar el  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ . El 20 tanto por ciento de  $\text{SO}_3$  en el gas procedente de 4 está entre 5 y 12%, y preferiblemente alrededor de 7%, valor que corresponde al contenido de  $\text{SO}_3$  que se obtiene normalmente cuando se quema azufre fundido y se convierte en  $\text{SO}_3$ . De 25 modo similar, se dosifica el azufre fundido, y por tanto

409866

26



indirectamente el  $\text{SO}_3$  procedente de 4, . . . de modo que se dosifique dicho  $\text{SO}_3$  en una cantidad relacionada con el peso molecular y el contenido medio de compuestos sulfonables.

5 El recipiente 1 de reacción está provisto de dispositivos de agitación y de termorregulación, que generalmente constan de sistemas de refrigeración seleccionados, tal como serpentines de enfriamiento y similares.

10 Ha de indicarse que la mezcla líquida que procede de 1 contiene ácidos polisulfónicos insolubles, que se separan en 5, ácidos monosulfónicos solubles en aceite, que se neutralizan y después se separan en 6, así como compuestos parafínicos que no fueron sulfonados, y son conducidos a la torre de destilación. En dicha torre de destilación, a una temperatura de destilación entre 120 y 280°C, 15 destila el llamado queroseno desodorizado, mientras que los aceites blancos destilan a una temperatura considerablemente más alta, por encima de 320°C, y quedan como colas. Dada la separación neta entre las dos temperaturas de destilación citadas, no se necesita ningún otro aparato para separar los dos tipos de compuestos citados. 20

25 Ha de indicarse también que la sulfonación puede dividirse en más etapas de reacción de serie, constituida cada una de ellas en serie por un recipiente de reacción que recibe  $\text{SO}_3$  en paralelo, un separador para los lodos

409866



insolubles, y un neutralizador separador para los ácidos sulfónicos solubles en aceite.

El esquema mostrado en la Fig. 1 se comprenderá mejor con referencia a los ejemplos siguientes.

5

Ejemplo nº 1

160 kg. de un material de partida para producir aceites blancos, con un peso molecular medio de 320 y que contenían compuestos sulfonables en una proporción de hasta 25% en peso, y con un intervalo de destilación que empieza en 320°C, fueron mezclados con 40 kg. de queroseno con un intervalo de destilación de entre 140 y 260°C, y que contenía compuestos sulfonables en una proporción de hasta 25% en peso.

15

Esta mezcla se trató a una temperatura de entre 35 y 40°C con 27 kg. de SO<sub>3</sub> gaseoso mezclados con un gas portador en un tanto por ciento de 7%; dicha mezcla gaseosa contiene SO<sub>3</sub> que proviene directamente de un aparato productor de SO<sub>3</sub> a partir de azufre fundido.

20

Después de dicha reacción, se dejan depositar los materiales que participan en la misma: se obtienen así 61 kg. de ácidos crudos, que han de eliminarse por combustión. Además, se obtienen 164 kg. de "Aceite ácido", que se somete a lavado por medio de una disolución hidroalcohólica de hidróxido de sodio.

20

En el alcohol se obtienen 14 kg. de productos sulfonados solubles en aceite. Se obtienen además 151 kg. de una mezcla exenta de ácidos, que experimenta una destilación. A partir de dicha mezcla se obtienen, por destilación desde 140 a 260°C, 29 kg. de queroseno refinado, con unas co-

25

409866

26



las de 110 kg. de aceites blancos refinados.

Cualquiera de las porciones de aceites blancos o de queroseno pueden tratarse finalmente con 1% de tierra decolorante, para obtener productos absolutamente  
5 incoloros.

Ejemplo nº 2

150 kg. de un material de partida para producir aceites blancos, con un peso molecular medio de 370,  
10 que contenía compuestos sulfonables en una proporción de 30% en peso, y con un intervalo de destilación que empieza en 350°C, fueron mezclados con 50 kg. de queroseno, con un intervalo de destilación de entre 140 y 280°C, y que contena  
15 da con 28 kg. de  $SO_3$  gaseoso diluido, a un tanto por ciento del 7%, en un gas portador, y que procedía directamente de un aparato productor de  $SO_3$  a partir de azufre fundido. La reacción de sulfonación fue efectuada a una temperatura entre 35 y 45°C. Una vez terminada la reacción, la mezcla se  
20 dejó depositar. Los productos obtenidos fueron: 67 kg. de ácidos crudos y 160 kg. de aceites ácidos, que fueron lavados con una disolución hidroalcohólica de hidrato de sodio para dar 15 kg. de compuestos sulfonados solubles en aceite, y 145 kg. de una mezcla refinada exenta de ácidos, y que consistía  
25 en queroseno desodorizado y aceites blancos. Dicha mez-

26 ENE 1973

409866

5 cla fue sometida finalmente a destilación a entre 140 y 280°C, obteniéndose 37 kg. de queroseno refinado y un resto de 103 kg. de aceites blancos refinados. Ambas porciones citadas fueron sometidas a descoloración con tierra decolorante.

10 Se hará ahora referencia a las figuras 2 y 6, referentes a dicha parte del dispositivo según la invención en la que se efectúa la sulfonación de los compuestos no saturados. Se observará que dichas figuras muestran variaciones preferidas de realizaciones de una de las etapas del procedimiento reivindicado. Al mismo tiempo, no debe excluirse que dicho procedimiento pudiera emplearse para sulfonar compuestos sulfonables en los que el producto principal de reacción consiste en ácidos sulfónicos, o para eliminar los compuestos sulfonables por sulfonación a partir de materias primas diferentes de las mencionadas anteriormente, y a las que se dirige particularmente la invención.

15 Con respecto a la Fig. 2, el aparato según la invención comprende un conjunto de cuatro recipientes de reacción 51, 52, 53 y 54, el primero de los cuales tiene también y fundamentalmente la misión de pre-mezclar la mezcla de reaccionantes.

20 Un dispositivo de agitación 57, por ej. uno helicoidal, está dispuesto en el centro de cada reactor, es decir a una distancia dada de su parte inferior, por las

16.1.73

409866

26 ENE 1970

razones que se mencionan más adelante.

5 La mezcla líquida que ha de tratarse se introduce, hasta cerca de dichos medios de agitación 57 en el reactor-mezclador 51, a través de la conducción 55. Los gases de escape originados en la reacción y que se acumulan en la parte superior de los recipientes de reacción 51, 52 y 53, se retiran a través de las conducciones de descarga 58, 59 y 60, que acaban en el colector múltiple común 61. Los gases que se acumulan en la parte superior del último  
10 recipiente de reacción 54, y que aún contienen reaccionante gaseoso, se introducen en el centro del recipiente de reacción 51 a través de una conducción 56 que penetra, como la conducción 55, hasta cerca de dichos medios de agitación 57.

15 La mezcla líquida que ha reaccionado con el reaccionante gaseoso procedente de la conducción 56 se retira de la parte inferior del recipiente de reacción 51. Dicha mezcla líquida se hace pasar a través de un cambiador de calor 62, y después se introduce en el centro del recipiente  
20 de reacción 52, cerca de los medios de agitación 57, como la conducción 55, por medio de una conducción 66.

25 En los recipientes de reacción 52, 53 y 54 se introduce en paralelo el reaccionante gaseoso a través de las conducciones 63, 64 y 65, siendo alimentados todos ellos por turno por medio de un distribuidor múltiple común 66. También

409866



Las conducciones 63, 64 y 65 se han hecho de modo que desembocan cerca de los medios de agitación 57, para asegurar la mayor dispersión de dicho reactivo gaseoso en el mismo momento de su entrada en los recipientes individuales de reacción. La cantidad de reactivo gaseoso que entra en los  
5 recipientes de reacción 52, 53 y 54 es sustancialmente mayor que la que entra en el reactor-mezclador 51; por consiguiente, en los recipientes de reacción 52, 53 y 54 tiene lugar un depósito, en grado considerable, de los compuestos  
10 insolubles a causa de la sulfonación de hidrocarburos aromáticos, retirándose dichos compuestos insolubles que se acumulan en el fondo de los recipientes de reacción, de modo periódico o continuo, a través de las conducciones de descarga 67, 68 y 69, todas las cuales desembocan en un distribuidor múltiple común 70.  
15

La mezcla restante de los productos líquidos que tomaron parte en la reacción se retira de una altura mayor del recipiente de reacción correspondiente, y se introduce en el centro del recipiente subsiguiente a través de las  
20 conducciones 71 y 72, que la introducen en un punto próximo a dichos medios de agitación 57. Evidentemente, del último reactor 54, la mezcla líquida que tomó parte en la reacción, y que en este punto está completamente purificada, es retirada del aparato a través de una conducción 49, y que está dis-  
25 puesta para experimentar, cuando sea necesario, otros trata-

409866

26



mientos.

De lo que se ha descrito se deduce que el exceso de reaccionante gaseoso introducido a través de la conducción 65 permite la reacción completa de los compues  
5 tos, que, por medio de dicho reaccionante, han de ser se-  
parados de la masa de la mezcla líquida.

Por otro lado, la re-utilización del reac-  
cionante gaseoso en exceso en el último reactor, a través  
de la conducción 56, permite la recuperación del mismo,  
10 con lo que, a pesar de la presencia de reaccionante en ex-  
ceso en la última etapa de la reacción, la reacción efectua-  
da en más etapas requiere el uso de proporciones estequio-  
métricas de reaccionante gaseoso.

La Fig. 3 difiere de la anterior sólo en que  
15 están dispuestos medios para depositar cantidades mayores  
de compuestos sulfónicos insolubles ya en el reactor-me<sup>z</sup>cl<sup>a</sup>  
dor 151; lo que requiere una conducción 167 para recuperar  
dichos materiales insolubles del fondo del primer recipien-  
te de reacción. Al mismo tiempo, la mezcla líquida ya tra-  
20 tada en el primer reactor se introduce en serie en el cen-  
tro del segundo recipiente de reacción, a través de una con-  
ducción 166. Las demás partes del dispositivo mostrado en  
la Fig. 3 trabajan de la misma manera que las mostradas en  
la Fig. 2.

25

Las Figs. 4 y 5 se refieren al uso de recipiente

409866



tes de reacción del tipo mostrado en la fig. 6, cuyas características constructivas se describirán con detalle más adelante. De cualquier modo, se ve claramente que, según las figuras 4 y 5, cada recipiente de reacción está dividido en una zona superior de reacción 251' y una zona inferior de decantación o separación 251".

Del extremo superior de la zona de separación 251" se retira continuamente la mezcla de reaccionante líquido que tomó parte en la reacción parcial con el reaccionante gaseoso, y se recircula continuamente en la parte superior de la cámara de reacción, a través de una conducción 73 de recirculación. Como en la Fig. 3 anterior, la conducción 166 alimenta el segundo recipiente de reacción, y así sucesivamente.

Con la variante mostrada en la Fig. 5, la conducción de recirculación 73' citada se divide en un punto dado, introduciendo una parte del líquido tomado de 251" en el reactor de partida a través de la conducción 73", y una porción directamente en el centro del recipiente de reacción subsiguiente, a través de la conducción 166'.

La variante más característica de los dispositivos mostrados en las figs. 4 y 5 está representada por la recirculación continua de la mezcla líquida de los compuestos que ya han reaccionado parcialmente con el reaccionante gaseoso, y que han evacuado parcialmente, a través de

409866



las conducciones 167, 68, 69, 67, la parte insoluble del producto de reacción.

Es evidente que, según otra variación, la recirculación a través de la conducción 73', 73", puede limitarse a las operaciones de partida del dispositivo.

Con respecto a la fig. 6, el recipiente de reacción que se muestra en la misma es el segundo de los mostrados en la fig. 4. La parte superior 252' comprende unas camisas 80 y 81 para controlar la temperatura de las paredes del recipiente de reacción, y de modo similar están dispuestas unas camisas 82 y 83 para la zona inferior de la parte 252". En la zona, el propio recipiente de reacción 252' comprende una parte en forma de embudo 84, que termina en una conducción cilíndrica 85 que se prolonga hasta el interior de la cámara de depósito 252", para crear una cámara anular 86 que recibe la mezcla líquida que se separa de los lodos insolubles que se depositan sobre el fondo de la parte 252".

Para evitar que el chorro líquido mezclado con lodo ácido insoluble, procedente de 252', cause turbulencia sobre el fondo de la parte 252", perturbando el depósito de los lodos insolubles, el cuerpo cilíndrico 85 se ensancha en su parte inferior y desemboca frente a una placa desviadora transversal 87, que impide que la corriente de fluido que desciende verticalmente mezcle los lodos de-

409866

positados con la porción líquida que precisamente procede de la misma.

5 El número 88 indica una bomba de recirculación, y 89 una compuerta a través de la cual se controla el grado de derrame de los lodos insolubles a través de la conducción 67. El cambiador 90 citado colabora con las ca-  
10 misas 80 a 83 en el mantenimiento de un gradiente de temperatura entre la cámara de depósito 252" y la propia cámara de reacción 252'. Al mismo fin se destina el cambiador amu-  
lar 91 dispuesto en el centro de dicha tubería cilíndrica 85.

15 La elección entre los dos ejemplos citados de realización del aparato depende del grado de pureza deseado del producto final, y de la composición inicial del material que ha de ser tratado.

20 Además, aunque se ha mostrado que las etapas del procedimiento en las figuras son cuatro, este número no es una limitación, y puede aumentar o disminuir juntamente con la potencia del aparato, siendo dos el número más bajo.

Los ejemplos siguientes se refieren a las figuras 2 a 6.

Ejemplo nº 3

25 El material de partida tiene la siguiente composición en peso:

409866



- parafinas normales >98%
  - hidrocarburos aromáticos <1,2%
  - hidrocarburos no parafínicos <2%
  - contenido de azufre 25 p.p.m.
- 5 - a 15°C., el peso específico del material de partida deber ser 0,760.

Las parafinas normales, según el número de átomos de carbono de la molécula respectiva, están distribuidas del modo que sigue:

	C 10 = 1,4%	C 16 = 9,8%
	C 11 = 7,4%	C 17 = 10,0%
	C 12 = 10,5%	C 18 = 8,9%
15	C 13 = 16,8%	C 19 = 5,2%
	C 14 = 14,6%	C 20 = 2,7%
	C 15 = 10,5%	C >20 = 2,2%

Este producto de partida tiene que purificarse de los compuestos aromáticos no deseables por sulfonación en etapas múltiples según la invención.

Como reaccionante gaseoso se usa trióxido de azufre gaseoso, obtenido de la combustión de azufre fundido, y la subsiguiente transformación de  $SO_2$  en  $SO_3$  en presencia de un catalizador. La mezcla gaseosa tiene la si-

16.1.72



26 ENERO 1973

# 409866

guiente composición en volumen:

	$SO_3$	=	7%
	$SO_2$	=	0,2%
5	$N_2 + O_2$	=	92,8%
			<hr/>
			100 %

10 El compuesto de partida que ha de purificarse, del que sólo la porción sulfonable ha de reaccionar con el  $SO_3$  gaseoso, penetra en el reactor-mezclador 51 a través de la conducción 55.

15 La cantidad necesaria de  $SO_3$ , representada por Q, se hace fluir a través de las conducciones 63, 64 y 65, introduciéndola en los reactores 52, 53 y 54, dividida como sigue:

20 0,65 x Q en el segundo recipiente de reacción;  
0,25 x Q en el tercer recipiente de reacción;  
0,10 x Q en el cuarto recipiente de reacción;

En el dispositivo de la etapa inicial esta cantidad de  $SO_3$  se aumenta en 10 %.

El exceso de reaccionante gaseoso que no ha reaccionado sale del recipiente 54 de reacción y es introducido en

23.1.73



# 409866

el reactor-mezclador 51.

Según el diagrama mostrado en la fig. 2, sulfonando 10% del compuesto sulfonable dispersado en una gran masa de producto no sulfonable, en la primera  
5 etapa no hay formación sustancial de ácidos insolubles.

Una vez terminada la etapa inicial del dispositivo, la alimentación de  $\text{SO}_3$  a través de las conducciones 63, 64 y 65 se hace volver a la cantidad estequiométrica.

10 Pero como del recipiente de reacción 51 llega un compuesto aromático ya sulfonado hasta aproximadamente el 10%, resulta que el último reactor contiene siempre un exceso de  $\text{SO}_3$  que, al ser utilizado de nuevo a través de la conducción 56, asegura la sulfonación  
15 de los últimos indicios de hidrocarburo aromático. Por consiguiente, la porción de hidrocarburos aromáticos no sulfonados que sale a través de la conducción 49 puede reducirse a algunas docenas de partes por millón, como se ve claramente en la composición final indicada más  
20 adelante del producto final, referente al tratamiento de 100 kg. de compuestos de partida:

25	- hidrocarburos aromáticos	25 p.p.m.
	- azufre	5 p.p.m.
	- parafinas normales	98 %
	-isoparafinas y ciclanos	2 %

16.1.73



409866

- lodos insolubles separados 2 kg.
- SO<sub>3</sub> usado 0,850 Kg.

Ejemplo nº 4

5 Tratando una mezcla de hidrocarburos de base parafínica con la composición siguiente:

- a) hidrocarburos saturados 80,9%
- b) hidrocarburos aromáticos 18,1%
- c) compuestos que contienen oxígeno y azufre 1,0%

10 por el procedimiento según la invención a partir de 100 kg. de material de partida se obtiene:

- hidrocarburos saturados purificados 78,00 Kg.
- 15 - petrosulfonatos solubles 15,50 kg.
- lodos insolubles 20,00 kg.

20 La cantidad de trióxido de azufre usada es de 13,75 kg., de los que 2,70 kg. se usan para obtener los petrosulfatos solubles, con un peso molecular medio de 460-470.

Ejemplo nº 5

25 Tratando una mezcla de hidrocarburos de base parafínica con la composición siguiente:

25

16.1.73

26 ENE 1973

409866

a) hidrocarburos saturados	82,00 %
b) hidrocarburos aromáticos	17,50 %
c) compuestos que contienen oxígeno y azufre	0,50 %

5 por el procedimiento de acuerdo con la invención, a partir de 100 kg. de material de partida se obtiene:

- hidrocarburos saturados purificados	78,50 kg.
- petrosulfonatos solubles	18,00 kg.
10 - lodos insolubles	15,00 kg.

La cantidad de trióxido de azufre usado es de 11,62 kg., de los que 3,15 kg. se usan para obtener dichos petrosulfonatos solubles.

15 Aunque por razones de descripción la presente invención se ha basado en lo que anteriormente se ha descrito y mostrado a modo de ejemplo solamente, con referencia particular a los dibujos anexos, pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones al realizar la invención, teniendo que  
20 basarse todas ellas, no obstante, en las reivindicaciones siguientes.

La presente solicitud que corresponde a las presentadas en Italia, con fecha 23 de Diciembre de 1.971, bajo el número 13109 A/71 y con fecha 19 de Octubre de 1.972, bajo el número 12970 A/72, se acoge a los beneficios del Artículo  
25

16.1.73

409866

26



lo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan a continuación, para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

1.- Un procedimiento para obtener hidrocarburos saturados, particularmente aceites blancos, a partir de fracciones de petróleo crudo de alto intervalo de destilación que contienen cantidades elevadas de compuestos aromáticos sulfonables, caracterizado porque dichas fracciones de petróleo crudo de alto intervalo de destilación se mezclan previamente con fracciones de petróleo crudo de bajo punto de destilación, que aún contienen compuestos aromáticos sulfonables, después dicha mezcla se somete a sulfonación, a separación de los lodos que consisten en ácidos sulfónicos insolubles en aceite, a neutralización y separación de los ácidos sulfónicos solubles en aceite, y finalmente la parte residual que consta de aceites neutros se destila primero a una tempe

16.1.72

409866



ratura de 120 a 280°C y la fracción restante por encima de 320°C se deja como colas, para obtener primero compuestos del tipo denominado queroseno desodorizado, y después aceites blancos respectivamente.

5                    2.- Un procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque dichas fracciones de petróleo crudo de alto punto de destilación contienen compuestos sulfonables en un tanto por ciento acumulado de hasta 35% en peso.

10                   3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque dichas fracciones de petróleo crudo de bajo punto de destilación contienen compuestos sulfonables en un tanto por ciento acumulado de hasta 30 % en peso.

15                   4.- Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como agente sulfonante se emplea  $SO_3$  dosificado en cantidades sustancialmente estequiométricas, procedente de la combustión directa de azufre fundido previamente dosificado, y de la sub-  
20 siguiente transformación catalítica de dicho  $SO_2$  en  $SO_3$ .

25                   5.- Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la sulfonación de la mezcla de fracciones de petróleo crudo, la separación de los lodos insolubles, la neutralización y separación de los ácidos sulfónicos solubles en aceite, se efec-

16.1.72

409866



túan en varias etapas.

5 6.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fracción de alto punto de destilación tiene las características siguientes: peso molecular promedio desde 315 a 400; densidad, entre 0,865 y 0,890; viscosidad cinemática entre 12 y 35 cts. (a 37,7°C) contenido de compuestos sulfonables, hasta 35% en peso; temperatura de ebullición, superior a 320°C.

10 7.- Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fracción de petróleo crudo de bajo punto de destilación tiene las características siguientes: temperatura de ebullición, entre 120 y 280°C; contenido de compuestos sulfonables, hasta 30 % en peso.

15 8 .- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sulfonación se realiza en al menos dos etapas atravesadas en serie por la mezcla que ha de ser tratada y que es alimentada en paralelo con el agente de sulfonación, y porque dicho agente de sulfonación se introduce en porciones decrecientes en las etapas subsiguientes a la primera en paralelo, y el exceso de dicho agente de sulfonación retirado de la última etapa se introduce en la primera, de modo que en el último recipiente de reacción dicho agente de sulfonación está presente

409866



- 2 JUN. 1975

en exceso, aún cuando la cantidad acumulada de agente de sulfonación usado es aproximadamente igual a la cantidad estequiométrica.

5 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente de sulfonación consiste en  $\text{SO}_3$  gaseoso diluído en un gas portador inerte.

10 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho agente de sulfonación es obtenido quemando cantidades dosificadas de azufre fundido con cantidades de aire de hasta 1,1 a 1,5 veces la cantidad estequiométrica, y transformando después el  $\text{SO}_2$  así obtenido en  $\text{SO}_3$  en una cámara de catalizador.

15 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la composición en volumen de dicho agente de sulfonación es la siguiente:  $\text{SO}_3 = 6$  a 10 %;  $\text{SO}_2 = 0,1$  a 0,2 %;  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 93,9$  a 89,8 %.

20 12.- Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho agente de sulfonación gaseoso se introduce en la masa del compuesto líquido que ha de ser tratado y se dispersa en el mismo por agitación, para limitar en todo lo posible la poli-sulfonación de las moléculas de la porción aromática.

25 13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la alimentación de los dos reaccionantes a cada etapa de reacción se efectúa por ex-

409866



-2 JUN. 1975

tracción de los productos insolubles originados por la po  
lisulfonación de la porción aromática, de modo que esta  
porción ya sulfonada no pueda tomar parte en la etapa sub  
siguiente de tratamiento de la mezcla líquida.

5                   14.- Un procedimiento según la reivindica-  
ción 13, caracterizado porque según una realización par-  
ticular, la porción de compuesto líquido tratada en cada  
etapa individual, después de separar de la misma la por-  
ción insoluble, se recircula parcialmente con objeto de  
10 diluir tanto la porción sulfonable del compuesto líquido  
que ha de ser tratado como el reaccionante gaseoso que se  
dispersa en la masa líquida del material que ha de ser tra-  
tado.

15                   15.- Un procedimiento para obtener hidrocar-  
buros saturados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria  
que antecede, representado en los dibujos que se acompañan  
y para los fines que se han especificado.

20                   Esta Memoria consta de treinta y cinco ho-  
jas escritas a máquina por una sola cara.

-2 JUN. 1975

Madrid,

P.A.

Alberto de Sola  
Por F. de Sola

30-5-75

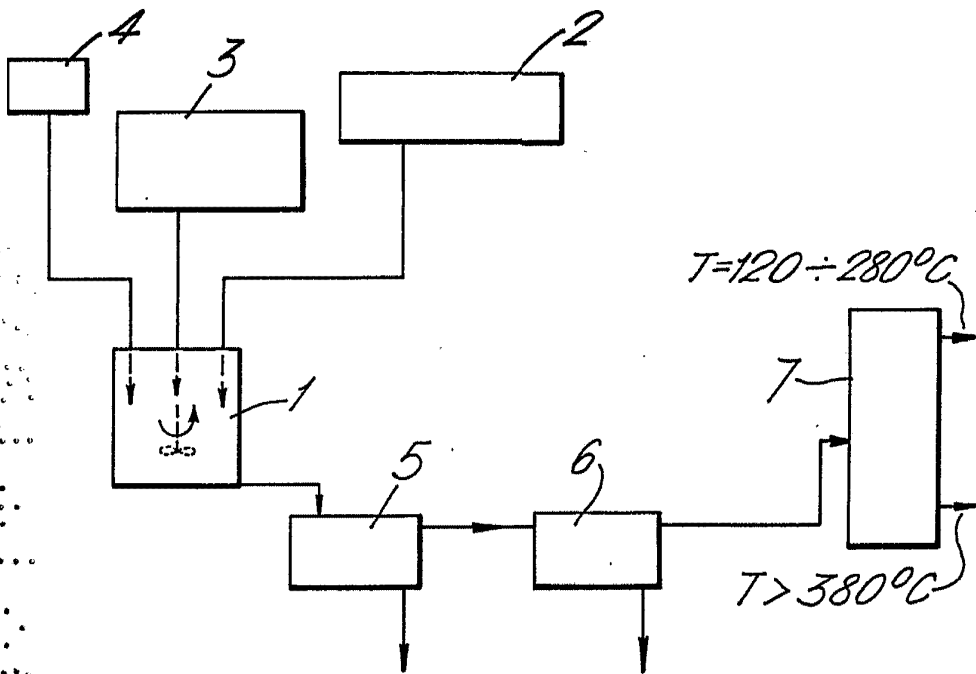
- 35 -

ecv.

409866



Fig. 1.



Alberto de Elizaburu  
Per Federico

409866

26 EN

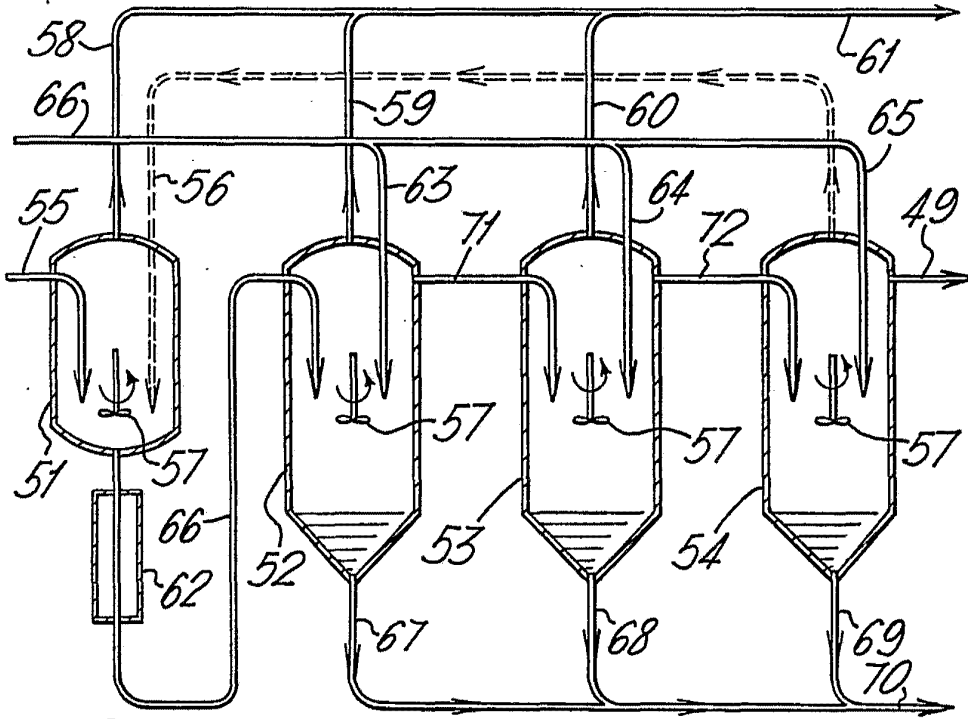
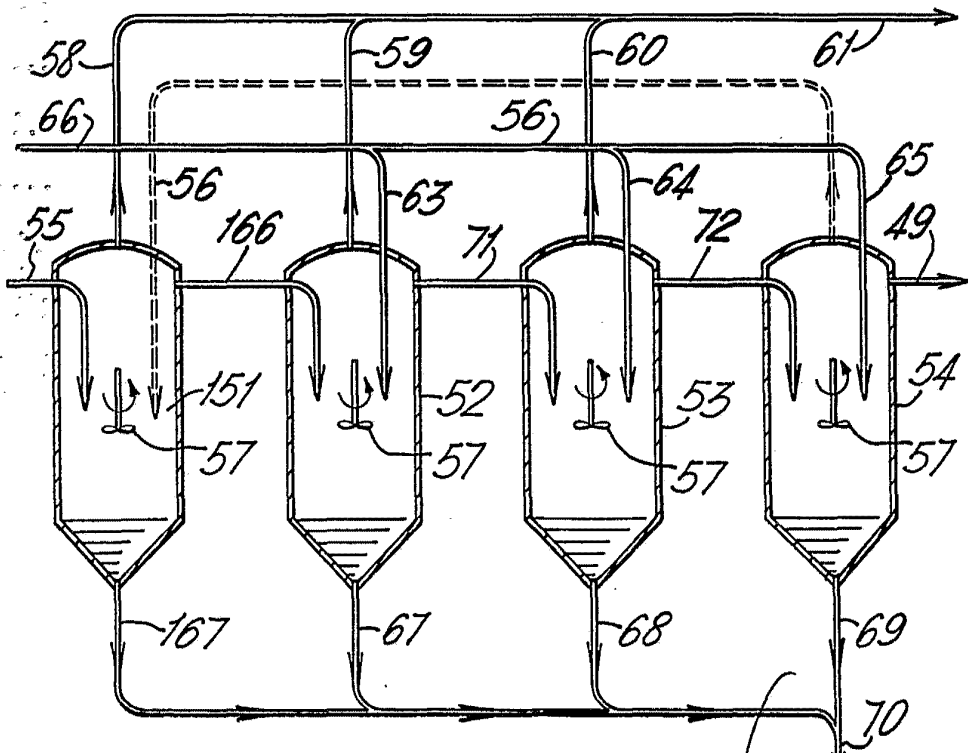


Fig. 2.

Fig. 3.



Alberto de Eizaburu  
Per Podet.

27210

409866

26 EN

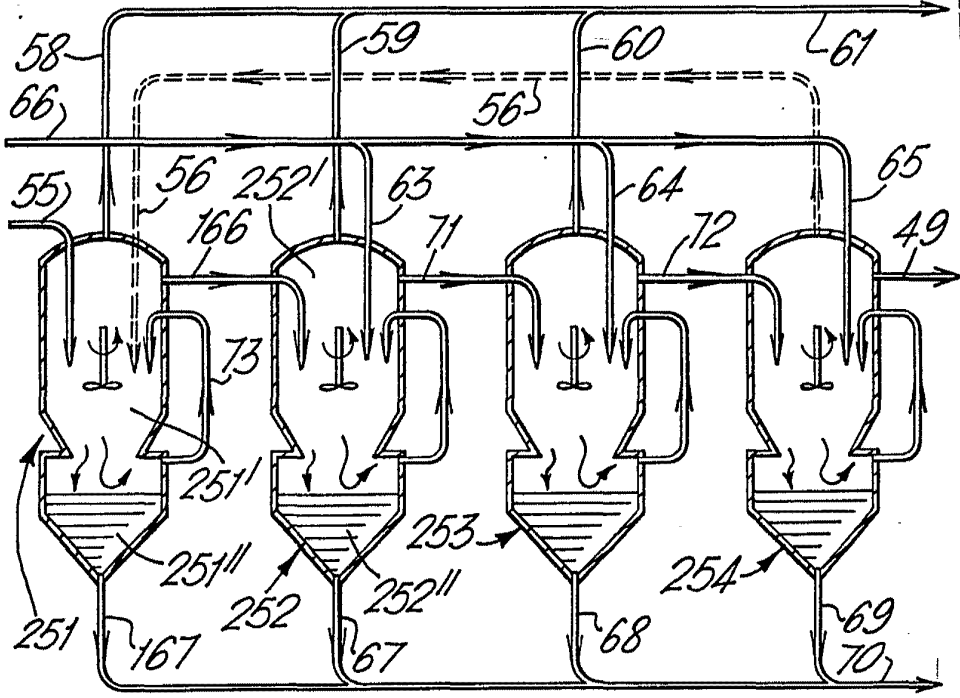
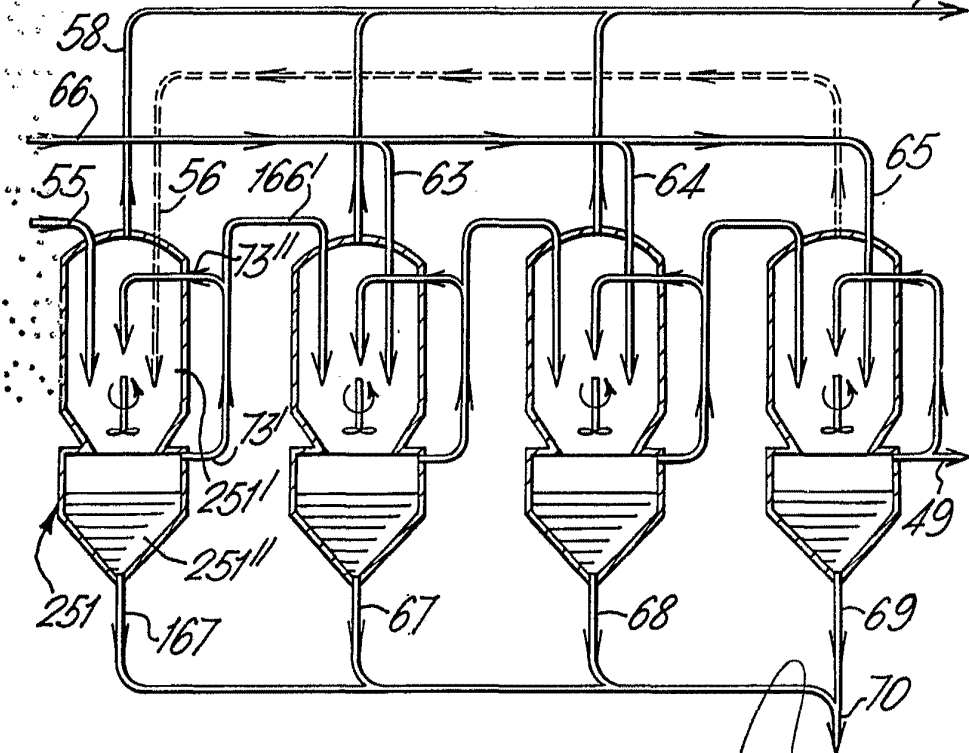


Fig. 4.

Fig. 5. 61



Alberto de Elzaburu  
Per Foder.

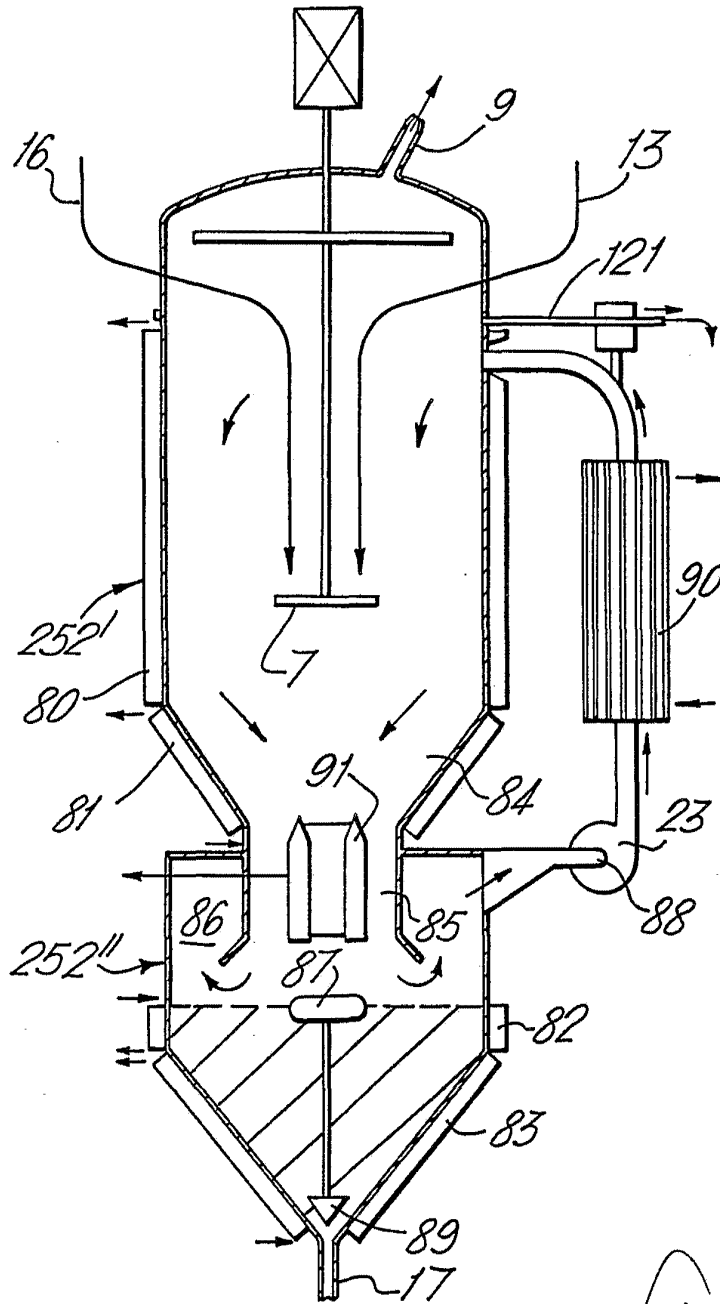
852870

409866

26 ENE 1973



Fig. 6.



Alberto de Elzallury  
Per Podar