

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 675**

51 Int. Cl.:

**C10G 47/00** (2006.01)

**C10G 65/12** (2006.01)

**C09K 3/00** (2006.01)

**C10M 101/02** (2006.01)

**B32B 25/20** (2006.01)

**C08L 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2003 PCT/EP2003/02062**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2003 WO03074635**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2003 E 03743353 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 1481039**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de fluidos hidrocarbonados**

30 Prioridad:

**06.03.2002 EP 02251550**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.12.2017**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.  
(100.0%)  
5200 Bayway Drive  
Baytown, TX 77520, US**

72 Inventor/es:

**GUYOMAR, PIERRE-YVES y  
THEYSKENS, ANDRÉ, A.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 645 675 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la preparación de fluidos hidrocarbonados

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de fluidos hidrocarbonados para uso como disolventes, por ejemplo en adhesivos, fluidos de limpieza, disolventes para recubrimientos decorativos y tintas de impresión, aceites ligeros para uso en aplicaciones tales como metalurgia y fluidos de perforación; como aceites diluyentes en sistemas tales como selladores de silicona y depresores de viscosidad en formulaciones de cloruro de polivinilo plastificado. Los fluidos hidrocarbonados también se pueden utilizar como disolventes en una amplia variedad de otras aplicaciones, tales como reacciones químicas.

10 La naturaleza y composición química del fluido hidrocarbonado varía considerablemente según el uso que se le va a dar al fluido hidrocarbonado. Son propiedades importantes de los fluidos hidrocarbonados el intervalo de destilación en general determinado por la técnica de destilación al vacío de la ASTM D-86 o la ASTM D-1160 que se utiliza para materiales más pesados, punto de inflamación, densidad, punto de anilina según lo determinado por ASTM D-611, contenido aromático, viscosidad, color e índice refractario. Los fluidos se pueden clasificar como parafínicos, como en el caso de los materiales Norpar® comercializados por ExxonMobil Chemical Company, isoparafínicos, como los materiales Isopar® comercializados por ExxonMobil Chemical Company; fluidos desaromatizados como los materiales Exxsol®, comercializados por ExxonMobil Chemical Company; materiales nafténicos tales como los materiales Nappar® comercializados por ExxonMobil Chemical Company; materiales no desaromatizados tales como los materiales Varsol® comercializados por ExxonMobil Chemical Company y los fluidos aromáticos tales como los productos Solvessa® comercializados por ExxonMobil Chemical Company.

20 A diferencia de los combustibles, los fluidos tienden a tener intervalos del punto de ebullición estrechos, tal como lo indica un intervalo estrecho entre el Punto de Ebullición Inicial (IBP) y el Punto de Ebullición Final (FBP) de acuerdo con la ASTM D-86. El Punto de Ebullición Inicial y el Punto de Ebullición Final se escogerán en función del uso que se le dará al fluido, no obstante, el uso de los cortes estrechos ofrece el beneficio de un punto de inflamación preciso que es importante por cuestiones de seguridad. El corte estrecho también aporta importantes propiedades al fluido, como una mejor viscosidad definida, mejor estabilidad de la viscosidad y condiciones de evaporación definidas para los sistemas, en donde el secado es importante, tensión superficial mejor definida, punto de anilina o potencia de solvencia.

30 Estos fluidos hidrocarbonados derivan del refinamiento de corrientes de refinería en donde el fluido que tiene las propiedades deseadas se obtiene sometiendo la corriente de alimentación más adecuada a fraccionamiento y purificación. La purificación típicamente consiste en hidrodesulfuración y/o hidrogenación para reducir el contenido de azufre y reducir o eliminar los compuestos aromáticos y los insaturados. Tradicionalmente, los fluidos hidrocarbonados aromáticos se producen a partir de los productos de destilación atmosférica como cortes de petróleo de refinería vírgenes o destilados que son profundamente hidrodesulfurados y fraccionados. Si se requiere un fluido desaromatizado, el producto que ha sido profundamente hidrodesulfurado y fraccionado puede hidrogenarse para saturar cualquier compuesto aromático presente. La hidrogenación puede también ocurrir antes del fraccionamiento final.

40 Existe actualmente una tendencia al uso de fluidos con niveles extremadamente bajos de compuestos aromáticos, niveles extremadamente bajos de azufre y puntos de ebullición iniciales superiores. Estos requerimientos son promovidos por las consideraciones ambientales y/o la seguridad y/o usos finales específicos. Los procedimientos existentes en los que se hidrorrefina primero un gasóleo ligero o un gasóleo virgen obtenido de destilación atmosférica, y si se requiere, se hidrogena, están limitados a alimentaciones con un Punto de Ebullición Final (FBP) de conformidad con la ASTM D-86 de 320°C. Las alimentaciones con mayores puntos de ebullición, que tienden también a tener niveles de azufre superiores, pueden tornar la vida del catalizador de hidrogenación demasiado corta y el mayor contenido de compuestos aromáticos en estas alimentaciones también limita el material que puede hidrogenarse en un modo económico. En general, el intervalo de ebullición de los fluidos hidrocarbonados se mide usando la técnica de medición de la ebullición atmosférica ASTM D-86 o sus equivalentes. No obstante, la ASTM D-86 típicamente se utiliza para medir las temperaturas de ebullición hasta alrededor de 370°C, más típicamente hasta 360°C. Si, no obstante, el fluido contiene una fracción que ebulliciona encima de 365°C, puede ser más conveniente usar la técnica ASTM D-1160 que mide la temperatura de destilación usando técnicas de vacío. Si bien los fluidos específicamente analizados en este documento tienen puntos de ebullición según ASTM D-86, el intervalo de ebullición de un fluido que tiene un punto de ebullición final encima de 365°C se puede medir por ASTM D-1160.

50 Otros requerimientos para fluidos hidrocarbonados son que tengan buenas propiedades de flujo frío de modo que sus puntos de congelamiento sean los más bajos posibles. Existe la necesidad de una mejor potencia de solvencia, particularmente cuando los fluidos se usan como disolventes para imprimir tintas, en donde es necesario que disuelvan fácilmente las resinas utilizadas en las formulaciones de tinta. El documento US5833839 describe un procedimiento para hidrocrackeo/hidrogenación de una cera Fischer-Tropsch para producir fluidos hidrocarbonados para uso como disolventes.

Típicamente en una refinería, el aceite bruto se somete primero a destilación atmosférica para obtener productos ligeros útiles. Los fluidos hidrocarbonados que encuentran amplio uso como disolventes en una amplia variedad de

5 aplicaciones, como fluidos de limpieza, tinta, metalurgia, fluidos de perforación y diluyentes tales como aceites de silicona y depresores de viscosidad para plastisoles poliméricos se obtienen de los productos de destilación atmosférica. El residuo de la destilación atmosférica se somete luego a destilación al vacío para extracción del gasóleo de vacío. El gasóleo de vacío de la destilación al vacío puede luego someterse a craqueo para producir materiales mejorados. El hidrocrqueo es una técnica frecuentemente utilizada para mejorar gasóleo de vacío.

10 Los fluidos hidrocarbonados tienen requerimientos de alta pureza; niveles de azufre generalmente debajo de 10 ppm, preferiblemente debajo de 5 ppm en peso y frecuentemente debajo de 1 ppm en peso. Estos niveles de azufre muy bajos se miden con la ASTM D-4045. Las especificaciones para fluidos hidrocarbonados usualmente requieren niveles de compuestos aromáticos bajos. Los fluidos también deben satisfacer estrictas características de destilación ASTM D-86. Estos fluidos típicamente se obtienen de una de las corrientes laterales de destilación atmosférica. Sin embargo, el contenido de azufre y compuestos aromáticos de estas corrientes laterales, especialmente de la segunda y tercera corrientes laterales, tiende a ser alto, y estos incrementan a medida que aumenta el punto de ebullición final de la corriente. Por consiguiente, es necesario hidrodesulfurar estas corrientes laterales de la destilación atmosférica para eliminar el azufre e hidrogenar las corrientes para eliminar los compuestos aromáticos.

15 En la práctica, esto establece un límite superior de aproximadamente 320°C en el punto de ebullición final de la corriente que se puede usar debido a que las moléculas de ebullición pesadas superiores son más difíciles de desulfurar y necesitan ser hidrorrefinadas a una temperatura mayor. Esto a su vez provoca un incremento en la formación de coque en el reactor. Por ende, en la práctica, actualmente no es posible con corrientes atmosféricas obtener eficientemente debajo de 50 ppm de azufre con puntos de ebullición final encima de 320°C.

20 El hidrocrqueo es una técnica que a menudo se usa en refinerías para mejorar el gasóleo de vacío destilado del residuo de destilación atmosférica o para convertir cortes de aceite bruto pesado en material más ligero y mejorado tal como querosén, combustible de aviación, destilado, combustible diésel para automóviles, aceite lubricante o alimentación del craqueador al vapor. En el hidrocrqueo, las moléculas pesadas se craquean en catalizadores específicos bajo presión de vapor parcial de hidrógeno. Típicamente, el hidrocrqueo se realiza en material correspondiente a puntos de corte brutos entre 340°C y 600°C y ebullición en el intervalo de 200°C a 650°C según lo medido por ASTM D-1160. Las descripciones de los procesos de hidrocrqueo se pueden hallar en Hydrocarbon Processing de noviembre de 1996, páginas 124 a 128. Los ejemplos de hidrocrqueo y su uso se pueden hallar en la patente de Estados Unidos 4347124, la publicación PCT WO 99/47626 y en la patente de Estados Unidos 4447315, estos documentos, no obstante, no se refieren a fluidos hidrocarbonados.

25

30 Los inventores han descubierto ahora que si se hidrocrquea un gasóleo de vacío, se puede obtener una corriente que se puede usar para la producción de fluidos hidrocarbonados que tienen puntos de ebullición finales y niveles de azufre inferiores.

35 Por consiguiente, la presente invención da a conocer un procedimiento para la producción de fluidos hidrocarbonados para uso como disolventes, aceites ligeros, aceites diluyentes o depresores de viscosidad, en donde dichos fluidos hidrocarbonados tienen niveles de azufre debajo de 10 ppm según lo medido por ASTM D 4045, un intervalo de ebullición de conformidad con ASTM D-86 en el intervalo de 100°C a 400°C, en donde el intervalo de ebullición no es de más de 75°C, y por lo menos 40% en peso de compuestos nafténicos,

40 en cuyo procedimiento un gasóleo de vacío que tiene un peso específico en el intervalo de 0,86 a 0,94, un punto de ebullición inicial ASTM D-1160 en el intervalo de 240°C a 370°C y un punto de ebullición final ASTM D-1160 en el intervalo de 380°C a 610°C, se somete a hidrocrqueo para obtener un gasóleo de vacío hidrocrqueado que contiene entre 1 y 15 ppm de azufre y entre 3 y 30% en peso de compuestos aromáticos, y

en cuyo procedimiento un corte de producto de dicho gasóleo de vacío hidrocrqueado que tiene un intervalo de ebullición según ASTM D-86 dentro de 100°C a 400°C, se fracciona y luego hidrogena para producir dicho fluido hidrocarbonado, o se hidrogena y luego fracciona para producir dicho fluido hidrocarbonado.

45 Asimismo, la presente invención da a conocer el uso del fluido hidrocarbonado producido en un fluido de perforación, como disolvente industrial, como fluido de metalurgia, como aceite diluyente para formulaciones de sellado de silicona, y como depresor de viscosidad para formulaciones de cloruro de polivinilo plastificadas.

Una alimentación de gasóleo de vacío típica para hidrocrqueo de acuerdo con la presente invención presenta las siguientes propiedades:

50       Peso específico: 0,86 – 0,94;

Destilación según ASTM D-1160: IBP 240°C - 370°C, FBP 380 - 610°C (aquí la ASTM D-1160 se usa debido al alto Punto de Ebullición Final);

% en peso de compuestos aromáticos: 1 anillo de 13 a 27, 2 anillos de 10 a 20, 3 anillos de 7 a 11, 4 anillos de 6 a 12, total de 40 a 65 (1);

55       % en peso de naftenos: 1 anillo de 2 a 4, 2 anillos de 4 a 7, 3 anillos de 4 a 6, 4 anillos de 4 a 7, total de 16 a 27 (1);

## ES 2 645 675 T3

% en peso de parafinas: de 7 a 16;

% en peso de isoparafinas: de 8 a 20;

% en peso de azufre de 1,75 a 3;

5 (1) la suma de mínimos y máximos puede no equivaler a los mínimos totales o máximos totales, ya que los mínimos o máximos individuales pueden no alcanzarse simultáneamente.

El nivel de azufre mencionado anteriormente (intervalo en % en peso) se mide mediante ASTM D-2622 usando fluorescencia de rayos X.

10 El uso de gasóleo de vacío hidrocraqueado para cargas de alimentación para producir los fluidos hidrocarbonados según lo definido en la presente invención tiene las siguientes ventajas. Las cargas de alimentación tienen menor contenido de azufre (1 a 15 ppm en peso en oposición a 100 a 2000 ppm en peso en la fabricación de fluido convencional). Las cargas de alimentación también tienen un contenido aromático inferior (3 a 30% en peso en oposición a 15 a 40% en peso en la fabricación de fluido convencional). El contenido de azufre inferior puede evitar o reducir la necesidad de hidrosulfuración profunda y además resulta en menos desactivación del catalizador de hidrogenación cuando la hidrogenación se usa para producir grados desaromatizados. El contenido aromático inferior disminuye la gravedad de la hidrogenación requerida cuando se producen grados desaromatizados, permitiendo de este modo desbloquear el cuello de botella de las unidades de hidrogenación existentes o permitiendo volúmenes del reactor inferiores para nuevas unidades.

20 Los fluidos no desaromatizados también tienen un contenido de parafina inferior (3 a 10% en peso en oposición a 15 a 20% en peso en la fabricación de fluido convencional) y un contenido nafténico superior (45 a 75% en peso en oposición a 20 a 40% en peso en la fabricación de fluido convencional). Estos productos poseen menos olor, mejores propiedades de baja temperatura como un punto de congelamiento inferior y punto de fluidez y, en algunas aplicaciones mejor potencia de solvencia. Los fluidos desaromatizados también tienen un mayor contenido nafténico (70 a 85% en peso en oposición a 50 a 60% en peso) y tienen mejores propiedades de temperatura y mejor potencia de solvencia.

25 Los inventores han descubierto que usando un gasóleo de vacío hidrocraqueado como la alimentación para la producción de fluidos hidrocarbonados, se pueden obtener fluidos que tengan un punto de ebullición final de 360°C o más y un muy bajo contenido de azufre.

30 Los cortes de gasóleo de vacío hidrocraqueado se someten a mayor procesamiento de acuerdo con las necesidades del fluido. Los inventores han descubierto que la corriente de gasóleo de vacío hidrocraqueado típicamente contiene entre 1 y 15 ppm de azufre, independientemente del punto de ebullición final de la corriente, mientras que los destilados atmosféricos típicamente contienen entre 100 y 2000 ppm de azufre. Los inventores han descubierto también que la corriente de gasóleo de vacío hidrocraqueado típicamente contiene entre 3 y 30% en peso de compuestos aromáticos, independientemente del punto de ebullición final de la corriente, en oposición a 15 a 40% de compuestos aromáticos en los destilados atmosféricos.

35 Estos beneficios permiten que se obtengan fluidos de niveles de azufre inferiores y de niveles aromáticos superiores con puntos de ebullición finales superiores por procesamiento subsiguiente del gasóleo de vacío hidrocraqueado.

40 El procesamiento subsiguiente de los cortes de gasóleo de vacío hidrocraqueado incluye hidrogenación para reducir el nivel de compuestos aromáticos y fraccionamiento para obtener un fluido de la composición deseada y características de ebullición de conformidad con ASTM D-86. Preferimos que el fraccionamiento tenga lugar antes de la hidrogenación. Los fluidos que se producen de acuerdo con la presente invención tienen un intervalo de ebullición entre 100°C y 400°C según lo medido por ASTM D-86 o equivalente (o se puede usar la ASTM D-1160 si el Punto de Ebullición Final está por encima de 365°C). El Punto de Ebullición Inicial y el Punto de Ebullición Final están por lo tanto dentro del intervalo. El intervalo de ebullición no debe ser mayor que 75°C y preferiblemente no mayor que 65°C, más preferiblemente no mayor que 50°C; en donde el intervalo de ebullición es la diferencia entre el Punto de Ebullición Final (o el Punto de Secado) y el Punto de Ebullición Inicial según lo medido por ASTM D-86. El intervalo de ebullición preferido dependerá del uso que se le dará al fluido, no obstante, los fluidos preferidos tienen puntos de ebullición en los siguientes intervalos:

130°C a 165°C	235°C a 265°C
160°C a 190°C	260°C a 290°C
185°C a 215°C	290°C a 315°C
195°C a 240°C	300°C a 360°C

50 Un fluido que tiene el intervalo de ebullición deseado se puede obtener por destilación fraccionada adecuada del gasóleo de vacío hidrocraqueado.

La invención da a conocer procedimientos para la producción de los fluidos hidrocarbonados descritos a continuación en donde no se necesita un procedimiento de hidrodesulfuración adicional profunda para producir fluidos hidrocarbonados con bajo contenido de azufre.

5 De acuerdo con una alternativa, la invención da a conocer un procedimiento para la producción de fluidos hidrocarbonados en los que un gasóleo de vacío se somete a hidrocrackeo y un corte de producto de hidrocrackeo se fracciona y luego se hidrogena para producir un fluido hidrocarbonado de acuerdo con la presente invención.

10 De acuerdo con otra alternativa, la invención da a conocer un procedimiento para la producción de fluidos hidrocarbonados en los que un gasóleo de vacío se somete a hidrocrackeo y un corte de producto de hidrocrackeo se hidrogena y luego se fracciona para producir un fluido hidrocarbonado que tiene un intervalo de ebullición de conformidad con ASTM D-86 en el intervalo de 100°C a 400°C, en donde el intervalo de ebullición no es mayor que 75°C.

El término corte de producto hace referencia a un producto de hidrocrackeo que tiene intervalos de ebullición de conformidad con ASTM D-86 dentro de 100°C a 400°C.

15 La presente invención se ilustra con referencia al diagrama esquemático adjunto, la Figura 1.

20 La Figura 1 muestra los elementos de una refinería implicados en el procedimiento de la presente invención. (1) es una corriente de petróleo bruto que se alimenta a un calentador tubular atmosférico (2) en donde los materiales que ebullicionan en el intervalo de destilación atmosférica (no se muestra) están separados. El residuo de la destilación atmosférica se alimenta desde la parte inferior de la columna de destilación atmosférica (2) a la columna de destilación a vacío (3) en donde el gasóleo de vacío se extrae como una o más corrientes (4) y (5). El gasóleo de vacío luego pasa a un hidrocrackeador (6) desde donde los materiales más ligeros convertidos se fraccionan en diversas corrientes tales como gas y nafta (corriente 7); combustible para aeronaves o querosén (corriente 8) y destilado (o diésel) (corriente 9). La corriente de querosén (8) y la corriente de destilado (9) son particularmente útiles como carga de alimentación para la producción de fluidos hidrocarbonados. La corriente (8) o (9) pasa a un tanque de almacenamiento (10) (opcional) y luego a una torre de fraccionamiento (11) en donde se puede separar en corrientes para producir fluidos hidrocarbonados que tengan el intervalo de ebullición de la ASTM D-86 deseado.

30 A modo de ejemplo solamente, el dibujo ilustra una realización de la invención en la que se producen dos fluidos hidrocarbonados que tienen distintos intervalos de ebullición. El fluido más ligero (punto de ebullición final inferior) se quita de la parte superior de la torre de fraccionamiento (11) y pasa a un tanque de almacenamiento (12), luego a una unidad de hidrogenación (13) y luego al tanque de almacenamiento (14). El fluido más denso (punto de ebullición final superior) se quita como una corriente lateral de la torre de fraccionamiento (11) y pasa de modo similar a un tanque de almacenamiento (15), luego a una unidad de hidrogenación (16) y finalmente a un tanque de almacenamiento (17).

35 La presente invención se ilustra además con referencia al siguiente Ejemplo en el que un gasóleo de vacío que tiene la siguiente composición típica:

Destilación ASTM D1160	IBP 250 °C	FBP 575 °C
Peso específico	0,92	
% en peso compuesto aromático	1 anillo	19
	2 anillos	17
	3 anillos	10
	4 anillos	9
	Total	55
% en peso no definido	4	
% en peso naftenos	1 anillo	3
	2 anillos	5
	3 anillos	4

## ES 2 645 675 T3

	4 anillos	4
	Total 16	
% en peso parafinas	11	
% en peso isoparafinas	14	
% en peso azufre (ASTM D2622)	2,1 (1)	
<p>(1) 2,1% en peso de azufre está contenido dentro del % en peso dado para las distintas familias de químicos;                      IBP significa Punto de Ebullición Inicial;                      FBP significa Punto de Ebullición Final.</p>		

se hidrocraqueó en un hidrocraqueador típico que contenía dos reactores R1 y R2. Las condiciones en los dos reactores fueron las siguientes:

	R1	R2
Temp °C	378	354
Presión kPa	14800	14200
LHSV, h <sup>-1</sup>	0,98	0,89
TGR, Nm <sup>3</sup> /l	1588	1948
<p>LHSV = Velocidad Espacial Líquido-Horario;</p> <p>TGR = Relación gas tratado;</p> <p>Nm<sup>3</sup>/l es metros cúbicos normales de gas hidrógeno por litro de alimentación de líquido.</p>		

- 5 Después del hidrocraqueo, el producto se fraccionó en un fraccionador clásico en diferentes cortes (ligeros, corte de material de querosén, corte de material diésel, residuos de destilación). El corte de material diésel que se usó en la presente invención tuvo las siguientes propiedades:

Destilación	
ASTM D86 °C IBP	244
5%	261
10%	268
20%	277

ES 2 645 675 T3

30%	286
40%	294
50%	304
60%	314
70%	326
80%	339
90%	356
95%	368
FBP	370
Punto de inflamación, °C (ASTM D93)	113
Densidad, g/ml 15°C (ASTM D4052)	0,8558
Punto anilina, °C (ASTM D611)	75,3
Viscosidad, cSt 25° C (ASTM D445)	7,63
Viscosidad, cSt 40° C (ASTM D445)	4,98
Azufre MC, mg/l (ASTM D4045)	8
Índice de bromo, mg/100g (ASTM D2710)	341
Composición química	
% en peso n-parafinas	7,2
Iso-Parafinas, % en peso	17,6
Compuestos aromáticos, % en peso	18,4
Naftenos, % en peso	56,7
1 anillo	18,5
2 anillos	18
3 anillos	13,9
4 anillos	6,3
% en peso de distribución del número de carbonos	
C13	11,1

## ES 2 645 675 T3

C14	10,7
C15	11,5
C16	10,8
C17	9,9
C18	9,3
C19	8,1
C20	6
C21	7,8
C22	5,3
C23	4,2
C24	2,9
C25	1,6
C26	0,6
C27	0,2

5 La composición química se mide con los métodos previamente descritos, en donde los compuestos aromáticos se determinan por cromatografía de líquidos y la distribución del número de carbonos por GC asumiendo que, por ejemplo, todo el producto entre el punto medio entre los picos nC13 y nC14, y los picos nC14 y nC14, es el material C14.

10 Los compuestos nafténicos son hidrocarburos saturados cíclicos y el método utilizado para la determinación del contenido nafténico del fluido hidrocarbonado se basa en la ASTM D-2786: "Standard test method for hydrocarbon types analysis of gas-oil saturates fractions by high ionising voltage mass spectrometry". Este método cubre la determinación por espectrometría de masas de alto voltaje ionizante de siete tipos de hidrocarburos y un tipo aromático en fracciones de petróleo saturado que tienen números de carbono promedio de 16 a 32. Los tipos saturados incluyen alcanos (0 anillos), naftenos de un solo anillo y cinco tipos de nafteno condensados con 2, 3, 4, 5 y 6 anillos. El tipo no saturado es monoaromático.

15 Las muestras deben ser no olefinicas y deben contener menos de 5% en volumen de compuestos monoaromáticos. Este es principalmente el caso de muestras de productos. Para análisis de muestras de cargas de alimentación cuando los compuestos aromáticos son usualmente superiores a un volumen de 5%, los compuestos aromáticos se separan y determinan por cromatografía de líquidos o extracción de fase sólida.

20 Las parafinas normales se separan y determinan por cromatografía gaseosa contracorriente del espectrómetro de masas. Se prefiere que las parafinas normales estén debajo del 10% en peso. Las cantidades relativas de alcanos (0 anillo), compuestos nafténicos de 1 anillo, 2 anillos, 3 anillos, 4 anillos, 5 anillos y 6 anillos se determinan por una suma de grupos de los fragmentos de masas más característicos de cada tipo molecular. Los cálculos se realizan mediante el uso de matrices invertidas específicas de cualquier número de carbonos promedio. Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención contienen por lo menos 40% en peso, preferiblemente por lo menos 60% en peso, de compuestos nafténicos y por lo menos 20% en peso, preferiblemente por lo menos 30% en peso, lo más preferiblemente por lo menos 45% en peso de compuestos nafténicos de 2 anillos, 3 anillos, 4 anillos, 5 anillos y 6 anillos. A partir de la cantidad relativa de alcanos, se puede determinar la cantidad de isoparafinas restando la cantidad de parafinas normales de la cantidad de alcanos totales.

25 El contenido de compuestos aromáticos de los fluidos se mide por absorción ultravioleta, y la distribución del número de carbonos se obtiene por GC.

30 El diésel hidrocrackeado se fraccionó para producir distintos cortes de 0% en volumen a 40% en volumen y 40% en volumen a 95% en volumen del diésel hidrocrackeado.

Estos cortes luego se hidrogenaron usando las siguientes condiciones:

## ES 2 645 675 T3

Temperatura: 200°C;

Presión: 2700 kPa;

Velocidad espacial líquido-horario: 1 h<sup>-1</sup>;

Relación gas tratado: metros cúbicos normales de gas hidrógeno por litro de alimentación de líquido.

5 Las propiedades de los materiales obtenidos se exponen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

	Diésel	Diésel hidrocraqueado
<b>INTERVALO DE DESTILACIÓN</b>		
ASTM D86		
IBP	237	305
50%	262	324
DP (Punto de secado)		361
FBP	287	364
Punto de anilina °C ASTM D611	75,6	91,2
Densidad @ 15°C, g/ml ASTM D4052	0,8423	0,8472
Viscosidad		
@ 25°C - cSt ASTM D445	4,12	12,4
@ 40°C - cSt ASTM D445	2,96	7,65
Punto de inflamación ASTM D93	100	54
Índice refractario @ 20°C	1,46	1,464
<b>PROPIEDADES FRÍAS</b>		
Punto de fluidez °C ASTM D97	-40	-6
Punto de congelamiento °C ASTM D2386	no ensayado	+5
Punto de enturbiamiento °C ASTM D5772	no ensayado	+2,5
% en peso de compuestos aromáticos por UV	0,0042	0,19
Composición, % en peso		
Parafinas normales	6	6,1
Parafinas ISO	15,1	23,2
Compuestos aromáticos totales	0	0
Compuestos nafténicos totales	78,9	68,7
1 anillo	25,3	24,8
2 anillos	31,5	21,5
3 anillos	19,5	14,2
4 anillos	2,6	8,3
5 anillos	0	0
Distribución núm, carbonos		
% en peso de columna capilar		
Hasta C13	13,8	
C14	16,2	
C15	26,8	
C16	22,9	
C17	16,7	3,1
C18	3,5	12,4
C19	0,1	16,1
C20		13,7
C21		12,4
C22		10,7
C23		8,1
C24		4,7

C25		
C26		0,7
C27		0,2

5 Los fluidos producidos por la presente invención tienen una diversidad de usos, por ejemplo, en fluidos de perforación, disolventes industriales, en tintas de impresión y como fluidos de metalurgia como fluidos de corte y aceites para laminación de aluminio, en donde el intervalo del Punto de Ebullición Inicial al Punto de Ebullición Final se selecciona de acuerdo con el uso particular. No obstante, los fluidos son particularmente útiles como componentes en formulaciones selladores de silicona en donde actúan como aceites diluyentes y/o como diluyentes o depresores de viscosidad para sistemas poliméricos tales como formulaciones de polivinilcloruro plastificadas.

10 Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención pueden también utilizarse como disolventes nuevos y mejorados, particularmente como disolventes para resinas. La composición disolvente-resina puede comprender un componente de resina disuelto en el fluido, en donde el fluido comprende 5-95% en volumen total de la composición.

Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención se pueden usar en lugar de los disolventes actualmente utilizados para tintas, recubrimientos y similares.

Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención pueden también utilizarse para disolver resinas tales como:

- 15 a) termoplástico acrílico;
- b) termofraguado acrílico;
- c) goma clorada;
- d) epoxi (o bien de una o dos partes);
- 20 e) hidrocarburo (p. ej., olefinas, resinas de terpeno, ésteres de resina, resinas de petróleo, cumarona-indeno, estireno-butadieno, estireno, metil-estireno, vinil-tolueno, policloropreno, poliamida, polivinil cloruro e isobutileno);
- f) fenólico;
- g) poliéster y alquido;
- h) poliuretano;
- i) silicona;
- 25 j) urea; y,
- k) polímeros de vinilo y acetato de polivinilo.

Los ejemplos del tipo de aplicaciones específicas para las cuales se pueden emplear los fluidos y las mezclas de fluido-resina incluyen recubrimientos, composiciones de limpieza y tintas.

30 Para recubrimientos, la mezcla preferiblemente tiene un alto contenido de resina, es decir, un contenido de resina de 20%-60% en volumen. Para tintas, la mezcla preferiblemente contiene una concentración inferior de la resina, es decir, 5%-30% en volumen. Incluso en otra realización, se pueden añadir diversos pigmentos o aditivos.

35 Los fluidos producidos por la presente invención se pueden usar como composiciones de limpieza para la eliminación de hidrocarburos o en la formulación de recubrimientos o adhesivos. Los fluidos pueden también utilizarse en composiciones de limpieza tal como para uso en eliminar tinta, más específicamente en eliminar tinta de máquinas de impresión.

40 En la industria de impresión offset es importante que la tinta pueda quitarse rápida y uniformemente de la superficie de impresión sin dañar los componentes de metal o goma de la impresora. Además, existe la tendencia a requerir que las composiciones de limpieza sean ecológicas en el sentido de que no contengan o que contengan muy pocos compuestos orgánicos volátiles aromáticos y/o compuestos que contienen halógeno. Otra tendencia es que las composiciones cumplan estrictas normas de seguridad. Con el fin de satisfacer las normas de seguridad, se prefiere que las composiciones tengan un punto de inflamación de más de 62°C, más preferiblemente un punto de inflamación de 90°C o más. Esto las hace muy seguras para el transporte, el almacenamiento y el uso. Se ha descubierto que los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención ofrecen un buen desempeño en el sentido que la tinta se quita fácilmente mientras se cumplen estos requerimientos.

45 Los fluidos producidos de acuerdo con la presente invención son útiles como fluidos de perforación, como un fluido

de perforación que tiene el fluido de la presente invención como una fase oleosa continua. El fluido puede también utilizarse como una tasa de mejorador de penetración que comprende una fase acuosa continua que contiene el fluido producido de acuerdo con la presente invención dispersado allí.

5 Los fluidos utilizados para aplicaciones marítimas o terrestres deben exhibir biodegradabilidad aceptable, ecotoxicidad humana, eco-acumulación y ausencia de brillo visual para que se los pueda considerar fluidos candidatos para la fabricación de fluidos de perforación. A su vez, los fluidos utilizados en perforación deben poseer atributos físicos aceptables. Estos generalmente incluyen una viscosidad de menos de 4,0 cSt a 40°C, un valor de inflamación de menos de 100°C y, para aplicaciones en climas fríos, un punto de fluidez de -40°C o menos. Estas propiedades típicamente se han logrado solamente mediante el uso de fluidos sintéticos costosos tales como polialfaolefinas  
10 hidrogenadas, además de olefinas internas insaturadas y alfaolefinas y ésteres lineales. Las propiedades pueden, no obstante, obtenerse en algunos fluidos producidos de acuerdo con la presente invención

Los fluidos de perforación se pueden clasificar o bien a base de agua o a base de aceite, dependiendo de si la fase continua del fluido es principalmente oleosa o principalmente acuosa. Los fluidos a base de agua pueden, no obstante, contener aceite, y los fluidos a base de aceite pueden contener agua, y los fluidos producidos de acuerdo  
15 con la presente invención son particularmente útiles como la fase oleosa.

Los intervalos de ebullición de conformidad con ASTM D-86 habitualmente preferidos para los usos de los fluidos son aquellos disolventes de impresión (a veces conocidos como destilados) que tienen intervalos de ebullición que oscilan entre 235°C y 265°C, 260°C y 290°C, y 280°C y 315°C. Los fluidos preferidos para uso como fluidos de perforación tienen intervalos de ebullición que oscilan entre 195°C y 240°C, 235°C y 265°C y 260°C y 290°C. Los  
20 fluidos preferidos para metalurgia tienen intervalos de ebullición que oscilan entre 185°C y 215°C, 195°C y 240°C, 235°C y 365°C, 260°C y 290°C, 280°C y 315°C y, 300°C y 360°C. Los fluidos preferidos como diluyentes para selladores de silicona tienen intervalos de ebullición que oscilan entre 195°C y 240°C, 235°C y 265°C, 260°C y 290°C, 280°C y 315°C o 300°C y 360°C. Los fluidos preferidos como depresores de viscosidad para plastisoles de cloruro de polivinilo tienen intervalos de ebullición que oscilan entre 185°C y 215°C, 195°C y 240°C, 235°C y 265°C,  
25 260°C y 290°C, 280°C y 315°C, y 300°C y 360°C.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de fluidos hidrocarbonados para uso como disolvente, aceites ligeros, aceites diluyentes o depresores de viscosidad, en donde dichos fluidos hidrocarbonados tienen niveles de azufre debajo de 10 ppm según lo medido por ASTM D-4045, un intervalo de ebullición según ASTM D-86 que oscila entre 100°C y 400°C, en donde el intervalo de ebullición no es mayor que 75°C, y por lo menos 40% en peso de compuestos nafténicos,
- 5
- en cuyo procedimiento un gasóleo de vacío que tiene un peso específico en el intervalo de 0,86 a 0,94, un punto de ebullición inicial según ASTM D-1160 en el intervalo de 240°C a 370°C y un punto de ebullición final según ASTM D-1160 en el intervalo de 380°C a 610°C, se somete a hidro craqueo para obtener un gasóleo de vacío hidro craqueado que contiene entre 1 y 15 ppm de azufre y entre 3 y 30% en peso de compuestos aromáticos, y
- 10
- en cuyo procedimiento un corte de producto de dicho gasóleo de vacío hidro craqueado que tiene un intervalo de ebullición según ASTM D-86 dentro de 100°C a 400°C, se fracciona y luego se hidrogena para producir dicho fluido hidrocarbonado; o se hidrogena y luego se fracciona para producir dicho fluido hidrocarbonado.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la alimentación de gasóleo de vacío al hidro craqueo tiene
- 15
- un contenido de compuestos aromáticos total de 40 a 65% en peso, que comprende de 13 a 27%, compuesto de 1 anillo, de 10 a 20%, compuestos de 2 anillos, de 7 a 11%, compuestos de 3 anillos y de 6 a 12%, compuestos de 4 anillos;
  - un contenido de nafteno total de 16 a 27% en peso que comprende de 2 a 4%, compuestos de 1 anillo, de 4 a 7%, compuestos de 2 anillos, de 4 a 6%, compuestos de 3 anillos, de 4 a 7%, compuestos de 4 anillos;
- 20
- de 7 a 16% en peso de parafinas;
  - de 8 a 20% en peso de isoparafinas; y
  - de 1,75 a 3% en peso de azufre.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el producto de hidro craqueo se fracciona para producir un fluido hidrocarbonado que tiene un intervalo de ebullición de no más de 65°C.
- 25
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el producto de hidro craqueo se fracciona para producir un fluido hidrocarbonado que tiene un intervalo de ebullición de no más de 50°C.
5. El uso de un fluido hidrocarbonado producido por el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en un fluido de perforación.
- 30
6. El uso de un fluido hidrocarbonado producido por el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como disolvente industrial.
7. El uso de un fluido hidrocarbonado producido por el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como fluido para metalurgia.
8. El uso de un fluido hidrocarbonado producido por el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como aceite diluyente para formulaciones selladoras de silicona.
- 35
9. El uso de un fluido hidrocarbonado producido por el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como depresor de viscosidad para formulaciones de cloruro de polivinilo plastificadas.

FIGURA 1

