



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ AÑOS en España, por
"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ACEITE ESTABILIZADO DE HIDRO
CARBUROS"-----

a favor de

STANDARD OIL COMPANY OF CALIFORNIA, corporación organi-
zada bajo las leyes del Estado de Delaware (E.E.UU.) do-
miciliada en 225 Bush Street, Ciudad de San Francisco,
Estado de California, Estados Unidos de América.

==:==:==:==:==

Basada en la patente norteamericana número 2.001.108
expedida el 14 de mayo de 1935.

==:==:==:==:==



Esta invención se refiere a un aceite de hidrocarburos, como un aceite de petróleo, especialmente adaptado para ser usado como un aceite lubricante, un aceite para transformadores, o un aceite para interruptores eléctricos. Los aceites de petróleo o hidrocarburosos de esta invención son caracterizados por su estabilidad y resistencia a los cambios de color o a la deterioración al exponerlos a la luz o al aire.

El invento también se refiere al uso de compuestos naftenicos especiales, adaptados para estabilizar los aceites de petróleo por los fines mencionados arriba.

El invento también se refiere a un método de preparar ciertos compuestos naftenicos los cuales son particularmente efectivos, después de mezclarlos con un aceite de petróleo apropiado para inhibir e impedir la deterioración de estos aceites de petróleo.

Los aceites lubricantes de petróleo o para transformadores están sujetos a una deterioración marcada cuando se exponen a la luz o al aire. Generalmente tales aceites de petróleo se obscurecen y finalmente llegan a saturarse con un sedimento fino y insoluble en el aceite, formando un depósito de una materia carbonosa conocida como lodo. La rapidez de esta deterioración varía con diferentes aceites y depende de su procedencia y refinación, tanto como de las condiciones a que son expuestos. La deterioración parece suceder lentamente en la obscuridad, pero se acelera en la luz. Cuando los aceites se exponen a la luz así como al aire, se ha encontrado que aun los aceites sumamente refinados depositan un lodo insoluble, en un tiempo que varía entre unas cuantas horas y varios días. Es evidente que los aceites para transformadores y para interruptores eléctricos que contienen material carbonoso no son satisfactorios por los fines a los cuales son destinados, y cambios



30 marcados ocurren en el poder dieléctrico de tales aceites, después de deterioración del caracter mencionado arriba.

La naturaleza de los cambios que ocurren durante esta deterioración es obscura, pero tales cambios evidentemente incluyen procesos de oxidación así como de polimerización. La deterioración es aparentemente un fenómeno autocatalítico, en el sentido de que los productos de la reacción, es decir la materia colorada y/o el lodo formado, sirven para acelerar o catalizar una deterioración ulterior del aceite mismo. Los esfuerzos anteriores para prevenir esta deterioración de los aceites lubricantes y para transformadores han sido dirigidos hacia el uso de inhibidores contra la oxidación, o anti-oxidantes.

Esta invención se refiere particularmente al uso de productos o compuestos los cuales aparentemente no son inhibidores de la oxidación, sino más bien retardadores del efecto polimerizador. Se ha encontrado, además, que naftenatos metálicos o sales metálicas de ácidos que ocurren naturalmente en el petróleo, son vastamente superiores para estabilizar los aceites lubricantes y de transformadores que ningún otro producto usado por fines semejantes o analogos. Estos naftenatos metálicos o sales metálicas de ácidos encontrados naturalmente en el petróleo deben preferentemente ser solubles en el aceite.

También es un objeto de esta invención el revelar y proveer un método para preparar con facilidad sales metálicas de ácidos nafténicos y de otros ácidos naturalmente encontrados en el petróleo, las cuales son particularmente apropiadas para los fines de este invento.

Un objeto de este invento es el revelar y proveer un aceite de petróleo capaz de resistir la deterioración que resulta normalmente al exponer aceites de petróleo a los efectos de la luz y/o del aire.

Otro fin es revelar y proveer un aceite lubricante o para transformadores que retiene su estabilidad por un tiempo prolongado sin precipitación o formación de materia carbonosa y/o lodo.



Otro fin del invento es el revelar y proveer un aceite para transformadores capaz de retener su color y poder dieléctrico después de exponerlo á la luz y/o al aire.

65 Otro objeto más de este invento es revelar y proveer un aceite de petróleo que contenga una sal metálica de un ácido encontrado naturalmente en cantidad suficiente para estabilizar el aceite contra la deterioración causada por la exposición del aceite á la luz y/o el aire, sin materialmente afectar la viscosidad del
70 aceite.

Otro objeto de este invento es revelar y proveer un aceite de petróleo que contenga sales metálicas de ácidos nafténicos y que sea resistente á la deterioración al exponerlo á la luz y/o al aire.

75 Un objeto de este invento es el revelar y proveer un aceite lubricante o aceite para transformadores, derivados del petróleo, que contengan una materia capaz de retardar y/o impedir la reacción de polimerización o el efecto normalmente producido en tales aceites lubricantes o para transformadores, al ser expuestos á la
80 luz y/o al aire.

Otro objeto más es el revelar y proveer un método para preparar sales metálicas de ácidos naturalmente encontrados en el petróleo, como los ácidos nafténicos, por el cual sales metálicas especialmente adaptadas á los fines de este invento pueden ser
85 preparadas facilmente.

Estos y otros objetos, usos y ventajas aparecerán más detalladamente de este invento a los peritos en el arte en la siguiente descripción del modo de preparar los compuestos usados en el producto, así como en la descripción de la preparación del
90 producto mismo y sus características.

Como ha sido mencionado más arriba, la estabilización de los aceites lubricantes y de los aceites para transformadores e interruptores eléctricos, de acuerdo con este invento, se obtiene



95 por medio de la introducción de pequeñas cantidades de sales metálicas solubles en el aceite de aquellos ácidos orgánicos que ocurren naturalmente en los aceites del petróleo.

100 Estos ácidos orgánicos del petróleo son generalmente conocidos como ácidos nafténicos y se obtienen desde los destilados de los aceites lubricantes del petróleo crudo, antes de tratarlos con ácido, tratando los destilados con sosa cáustica u otras soluciones alcalinas adecuadas, extrayendo las sales de sodio de los ácidos con agua, y luego acidulando el agua de lavar, después de lo cual los ácidos orgánicos, o los ácidos nafténicos, suben a la superficie y pueden ser desnatados. Estos ácidos crudos son preferiblemente
105 purificados, y sales metálicas pueden prepararse de ellos para su uso de acuerdo con esta invención. Los ácidos nafténicos así obtenidos de los destilados de aceites lubricantes del petróleo pueden variar en viscosidad y peso molecular, según el destilado particular del cual se deriven, y queda entendido que no necesitan consistir sola-
110 mente o enteramente de verdaderos ácidos nafténicos propiamente dichos, pero por razones de simplicidad estos ácidos serán llamados en adelante, ácidos nafténicos. Se ha encontrado que estos ácidos son apropiados para la preparación de sales metálicas usadas como estabilizadores, aún cuando ellos no son teóricamente ácidos nafténicos puros.
115 Además, se ha encontrado que los ácidos nafténicos derivados de cualquier otro origen pueden emplearse en lugar de los ácidos obtenidos como ha sido descrito más arriba.

Una gran variedad de sales metálicas producen estabilizadores apropiados. No obstante, es deseable que la sal metálica
120 del ácido nafténico sea soluble en el aceite y no tenga un color desventajoso, es decir que no imparta un color no deseable al aceite. Se ha encontrado que entre los metales cuyas sales de ácido nafténico proveen estabilizadores apropiados son el calcio, el manganeso, el plomo, el zinc, el cobre, el cobalto, el sodio, el potasio y otros.
125 La sal de calcio parece ser la más conveniente comercialmente en



vista de su bajo costo de preparación, su falta de color desventajoso, y su alta eficacia.

130 Generalmente el aumento de estabilidad impartido á los aceites lubricantes y para transformadores por la añadidura de estos naftenatos metálicos parece aumentar con la cantidad de naftenatos añadidos. Sin embargo no es deseable emplear más de alrededor de 2%, por peso, del naftenato metálico, en vista del efecto contrario causado por cantidades más grandes. Por ejemplo, la viscosidad del aceite es ligeramente aumentada por la añadidura de los 135 naftenatos, el incremento en viscosidad siendo capaz de ser medido con cantidades en exceso de 0.25%, mientras que más de 2% de un naftenato metálico dá un producto que aproxima la consistencia de una grasa. La cantidad de estabilizador que debe añadirse á un aceite variará con el naftenato metálico particular y el aceite 140 lubricante y/o el aceite para transformadores particulares que se trate de estabilizar, pero en general se ha encontrado que de alrededor de 0.1 hasta 2.0% de naftenato producirán el resultado deseado.

El método preferido de producir ácidos nafténicos y naftenatos metálicos apropiados para los fines de esta invención 145 pueden prepararse de acuerdo con el ejemplo ilustrativo siguiente: un destilado obtenido por destilación no destructora ("straight run") de un aceite lubricante, con una viscosidad de alrededor de 640 segundos en el viscosímetro de Saybolt á 100° F. (38° C.), fué lavado antes del tratamiento por ácido, con una solución acuosa de sosa 150 cáustica. El agua alcalina de lavar (conteniendo algo del destilado y de las sales de sodio de los ácidos nafténicos) fué extrañida con un disolvente ligero de petróleo, como la gasolina, para separar las pequeñas cantidades del destilado crudo de los hidrocarburos presentes. Después de separar los extractos no mezclables, la solución 155 alcalina (conteniendo las sales de sodio de los ácidos nafténicos) fué acidulada con un ácido mineral diluido, como el ácido sulfúrico, para librar los ácidos de petróleo o nafténicos que subieron á la



- superficie y fueron desnatados. Estos ácidos nafténicos fueron entonces destilados para remover el disolvente ligero de petróleo y fueron disueltos de nuevo en una solución diluida de sosa cáustica.
- 160 Aunque los naftenatos de sosa o de potasio pueden emplearse como agentes estabilizadores de los aceites lubricantes y para transformadores, es preferible emplear las sales de los metales más pesados, como el calcio, el manganeso, el zinc, el plomo, el aluminio, etc. Por ende, una solución acuosa de la sal metálica más pesada, cuyo naftenato se desea, como por ejemplo una solución acuosa del cloruro de calcio, cloruro de manganeso,, etc., se añade a la solución de los naftenatos de sodio, y un naftenato metálico, insoluble en agua es de este modo precipitado.
- 165 Este naftenato metálico insoluble en agua que se ha precipitado se lava después por agitación con agua hasta que esté esencialmente libre del exceso de alcali, y se separa en seguida de la fase acuosa por decantación, filtración, centrifugación, o por algún otro método conveniente.
- 170 Es importante que los naftenatos metálicos que se empleen como estabilizadores sean esencialmente libres de los hidrocarburos del destilado lubricante, porque estos hidrocarburos son generalmente inestables a la luz y al aire, y contaminarían los aceites lubricantes o los aceites para transformadores en los cuales se intenta usar los naftenatos metálicos como estabilizadores.
- 175 Cuando el aceite lubricante o para transformadores tiene un color relativamente claro, los ácidos nafténicos purificados (librados de la solución alcalina por acidulación, como ha sido descrito más arriba) son preferiblemente redestilados a una presión reducida. De esta manera se obtienen naftenatos de un color más claro, después de precipitar las sales metálicas; estos naftenatos más claros no perjudican al color inicial de los aceites lubricantes o de los aceites para transformadores, a los cuales pueden añadirse.
- 180
- 185



Los naftenatos metálicos solubles en el aceite y
 190 preparados como ha sido descrito más arriba se agregan entonces á
 un aceite lubricante, o á un aceite para transformadores o para inter-
 ruptores eléctricos, en las proporciones apropiadas de alrededor de
 0.05 á 2.0%. Para la mayoría de los fines, una cantidad de 0.05 á
 2.0% es suficiente para estabilizar el aceite efectivamente. El
 195 calentamiento del aceite facilita la disolución de los naftenatos,
 aunque tal calentamiento no es necesario.

Como ilustración del efecto estabilizador de los
 compuestos de los naftenatos metálicos se llama la atención á la
 tabla siguiente que indica los resultados obtenidos al añadir 0.1%
 200 por peso de varios naftenatos metálicos, preparados como ha sido
 descrito más arriba, á un "aceite rojo" refinado de California con
 una viscosidad de 60 segundos por el viscosímetro Saybolt á 210° F.
 (99° C.) (aproximadamente 700 segundos, Saybolt, á 100° F. (38° C.);

205	Estabilizador usado	Dias requeridos por la reaparición del precipitado
	Ninguno	7
	Naftenato de calcio	52
	" cobalto	44
210	" manganeso	63
	" plomo	44
	" zinc	44

Es decir, este "aceite rojo" refinado, sin la añadi-
 dura de alguno de estos naftenatos estabilizadores, precipitó una
 215 materia gomosa insoluble, al ser expuesto en vidrio á la luz del sol
 y al aire durante 7 dias. El mismo aceite con 0.1% de un naftenato
 metálico expuesto en vidrio á la luz del sol y al aire no exhibió o
 precipitó alguna materia gomosa insoluble antes de 44 á 63 dias.
 El naftenato de manganeso parece ser el más efectivo, retardando la
 220 precipitación de la materia carbonosa o gomosa 63 dias.



Como ha sido mencionado más arriba, la cantidad del estabilizador influye el grado de estabilización obtenido. Por ejemplo, cuando el aceite lubricante necesita 7 días para la aparición de un precipitado, un 0.05% del naftenato de calcio, añadido al aceite, extiende este tiempo 31 días antes de que se observe un precipitado. Un incremento a la cantidad del naftenato de calcio de 0.10% resulta en un aceite que necesita una exposición de 52 días a la luz y al aire antes de producir un precipitado. Semejantemente, cuando un 0.05% de un naftenato de plomo produjo un aceite estable durante 29 días, el mismo aceite con 0.10% de naftenato de plomo fué estable durante 45 días. Como un aumento en la cantidad del naftenato metálico tiene la tendencia de aumentar la viscosidad del aceite, no es deseable emplear más de 2%, aproximadamente, del naftenato metálico en los aceites lubricantes o para transformadores.

Además de la inhibición del lodo y la retardación del efecto polimerizador, los naftenatos metálicos estabilizan el color del aceite. Generalmente, se observa un deterioro marcado en el color antes de la aparición del precipitado gomoso mencionado más arriba. El efecto de un naftenato de calcio sobre tres aceites diferentes se muestra en la siguiente tabla. Los colores indicados en los dos aceites lubricantes fuéron determinados por el colorímetro Tagliabue-Robinson, en el cual los colores más oscuros son representados por números más bajos. Los colores de los aceites para transformadores fuéron determinados por el cronómetro de Saybolt, en el cual los colores más oscuros son indicados por números más bajos.



	Sin estabilizador	Con 0.1% de naftenato de calcio
250 Aceite lubricante, 706 s. Saybolt, 100° F. (38° C.):		
a. Color inicial	9	9
b. Color después de 21 días	8-1/2	9-3/8
Aceite lubricante, 110 s. Saybolt, 100° F. (38° C.):		
255 a. Color inicial	11-1/2	11-1/2
b. Color después de 7 días	9-1/4	13-3/4
Aceite para transformadores, 52 s. Saybolt, 100° F. (38° C.):		
260 a. Color inicial	+10	+ 1
b. Color después de 7 días	- 4	- 1

Se verá que en los ensayos en los cuales el agente estabilizador fué añadido a los dos aceites lubricantes, los colores después de 21 y 7 días, respectivamente, fueron más claros que los aceites originales antes de los ensayos. El obscurecimiento del color que ordinariamente sucede se previno por la presencia del agente estabilizador añadido. Se notará también que el color del aceite para transformadores con alto grado de refinación fué obscurecido inicialmente por la añadidura del naftenato metálico, pero que al fin de los 7 días, el color del aceite estabilizado fué más claro que el color del aceite no estabilizado.

La viscosidad del destilado del aceite lubricante crudo, del cual se obtienen los ácidos naftenicos, tiene poco o ningún efecto sobre el poder estabilizador de los naftenatos metálicos producidos de ellos. Por ejemplo, se preparó naftenatos de calcio, en un caso de ácidos naftenicos derivados de un destilado de un aceite lubricante de California con una viscosidad de 39 segundos a 100° F. (38° C.) por el viscosímetro Saybolt, y en otro caso de un destilado con una viscosidad de 640 segundos, Saybolt, a 100° F. (38° C.). Estos dos naftenatos de calcio fueron comparados, disol-



280 viendo 0.1%, por peso, de cada uno en un aceite lubricante refinado de California con una viscosidad de 60 segundos, Saybolt, á 210° F. (99° C.) y un color de 9-1/4 por Tagliabue-Robinson. En cada caso el color del aceite cayó á 9 en el colorímetro Tagliabue-Robinson después de exponerlo á la luz y al aire por 28 días, mientras que

285 el mismo aceite, refinado sin añadidura de agente estabilizador, fué obscurecido hasta un color de 0-1/2 por Tagliabue-Robinson durante el mismo tiempo.

Como ha sido mencionado más arriba, es necesario purificar los ácidos nafténicos crudos, separándolos enteramente del
290 destilado de aceite lubricante, porque este destilado es inestable á la luz y al aire y contaminaría los aceites lubricantes en los cuales los naftenatos metálicos se usan como estabilizadores. Sales precipitadas de las aguas alcalinas de lavar, después del tratamiento por ácido de los destilados de los aceites lubricantes, no son apropiados
295 para la preparación de estos naftenatos metálicos, debido de la formación de ácidos sulfónicos, etc., durante el tratamiento con el ácido sulfúrico, y á la contaminación de los naftenatos con los productos sulfonados, etc. Los naftenatos deben ser esencialmente libres de productos sulfonados y/o de ácidos sulfónicos, es decir
300 deben contener sulfonatos solamente en cantidades despreciables e insignificantes.

Es evidente para los peritos en el arte, según la descripción presentada más arriba, que este invento revela un método para estabilizar los aceites refinados, lubricantes o para
305 transformadores e interruptores eléctricos, por el cual se prolonga su existencia de siete á nueve veces la existencia de un aceite que no ha sido estabilizado, y esto, sin introducir algunos ingredientes que podrían de cualquiera manera ser perjudiciales o que podrían deteriorar las propiedades físicas del producto. Además, los agentes
310 estabilizadores son fácilmente asequibles y baratos.



Un método de extraer y de purificar los naftenatos ha sido descrito detalladamente, pero los peritos en el arte comprenderán que varios cambios y modificaciones podrían adaptarse en la preparación o purificación de los ácidos nafténicos y de los

315 naftenatos metálicos.

Las siguientes cláusulas abarcan todos estos cambios y modificaciones que caigan dentro de su alcance.

REIVINDICACIONES.



- 320 1.- Procedimiento para obtener aceite estabilizado de hidrocarburos, caracterizado por que con él se consigue un aceite mineral estabilizado conteniendo un nafta nato de calcio en cantidades variando de 0,05 a 2,0%, más o menos.
- 325 2.- Procedimiento para obtener aceite estabilizado de hidrocarburos, para lubricación o para transformado res, conteniendo un naftenato metálico del grupo consis tiendo de naftenatos de calcio, manganeso, plomo, cinc, cobre, aluminio y cobalto, en cantidades variando de
- 330 0.05% a 2.0%, más o menos, y en cantidad insuficiente para aumentar sensiblemente la viscosidad del aceite re finado de petróleo.
- 3.- Procedimiento para obtener aceite estabilizado de hidrocarburos, para lubricación o para transformado res, conteniendo un naftenato de calcio en cantidades
- 335 variando de 0.05% a 2.0%, más o menos.
- 4.- Procedimiento para obtener aceite estabilizado de hidrocarburos, para lubricación o para transformado res, conteniendo naftenato de cinc en cantidades varian do de 0.05% a 2.0%, más o menos.
- 340 5.- Procedimiento para obtener aceite estabilizado de hidrocarburos, para lubricación o para transformado res, conteniendo naftenato de manganeso en cantidades variando de 0.05% a 2.0%, más o menos.
- 345 6.- Procedimiento para obtener aceite estabilizado de hidrocarburos, propio para usarse como lubricante y aceite para transformadores e interruptores eléctricos, caracterizado por su resistencia a la alteración de color y deterioro al estar expuesto a la luz y al aire,



350 conteniendo un naftenato metálico del grupo consistiendo
de naftenatos de calcio, manganeso, plomo, cinc, cobre y
cobalto y estando presente dicho naftenato metálico en
cantidad variando entre 0.05%, por peso, y una cantidad
insuficiente para aumentar sensiblemente la viscosidad
355 del aceite mineral e impartirle una consistencia fili-
forma, pero no en exceso de 2%.

7.- Procedimiento para obtener aceite estabilizado
de hidrocarburos y líquido de petróleo para lubricación
y para transformadores, conteniendo un naftenato metáli-
360 co, soluble en aceite, en cantidades variando de 0.05%
a 2.0%, y en cantidad insuficiente para aumentar sensi-
blemente la viscosidad del aceite de petróleo refinado.

8.- Procedimiento para obtener un aceite estabiliza-
do y líquido de petróleo para lubricación o para trans-
365 formadores, conteniendo un aceite de petróleo refinado
y un naftenato metálico, soluble en aceite, del grupo
consistiendo de naftenatos de calcio, manganeso, plomo,
cinc, cobre y cobalto, estando dicho naftenato soluble
en aceite presente en cantidades no mayores de 2% por pe-
370 so.

9.- Se reivindica, por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la PATENTE DE INTRODUCCION que se soli-
cita por DIEZ AÑOS en España, "PROCEDIMIENTO PARA OBTEN-
NER ACEITE ESTABILIZADO DE HIDROCARBUROS".

375 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria,
que consta de trece hojas escritas a máquina por una so-
la cara.

Madrid, 18 de marzo de 1936

ALFONSO UNGRIA,
P.P. *Alfonso Ungria*