

207876



207876

MEMORIA DESCRIPTIVA

De una PATENTE DE INVENCION que se solicita por veinte años, en España y sus Colonias, a favor de la Empresa Nacional "Calvo Sotelo" de Combustibles Líquidos y Lubricantes, residente en Madrid, Plaza de Salamanca número 8, por :

"UN NUEVO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION SINTETICA DE ACEITES LUBRICANTES".

De la que es inventor D. Juan Rodriguez Jurado, del Centro de Investigación de la citada Empresa.

1 Es sabido que entre los varios procedimientos generales que existen en la preparación sintética de aceites lubricantes, o de determinados aditivos para los mismos, figura el de alquilación de hidrocarburos aromáticos por el proceso de reacción descubierto y dado a conocer por Friedel y Crafts en 1.877.

5 Siguiendo este método general se han utilizado en algunos casos como parte alifática las parafinas de elevado peso molecular sólidas a la temperatura ambiente; clorándolas para hacerlas intervenir en la reacción. Con dicho tipo de productos alifáticos el hidrocarburo aromático que se ha empleado y se emplea industrialmente es el naftaleno. Más como verdaderos aceites lubricantes susceptibles de ser empleados como tales por sí solos, los productos viscosos obtenidos a partir de parafinas sólidas cloradas y

10

15



de naftalina se han acreditado en el campo de la técnica del petróleo como aditivos para rebajar el punto de congelación de lubricantes de viscosidad pequeña o media, procedentes de crudos parafinosos y conteniendo aún cantidades más o menos grandes de "parafina".

También el benceno y el tolueno se han ensayado por este método, con parafinas sólidas, en la preparación de aceites lubricantes; si bien su empleo no ha llegado a ser industrial. Wiggins Hunter y Nash han preparado en el Laboratorio aceites lubricantes a partir de dichas materias primas y estudiado con bastante detalle el comportamiento de los mismos.

Mac Laren ha patentado la obtención de aceites lubricantes por este procedimiento de reacción entre parafinas sólidas cloradas e hidrocarburos aromáticos, empleando a tal fin el difenilo y sus homólogos.

Asimismo se han ensayado dentro de la modalidad concreta a que se viene aludiendo, hidrocarburos aromáticos parcialmente hidrogenados, con la tetrahidronaftalina.

Sobre los homólogos del benceno superiores al tolueno, no ha recaído, en cambio, hasta ahora atención especial en este sentido. Sin embargo, existen razones de fundamento desde varios puntos de vista, que justifican el que deba dedicárseles esta especial atención. Nosotros hemos ensayado con detalle el comportamiento de estos homólogos superiores de la serie bencénica, en la síntesis de aceites lubricantes, y a su empleo se refiere la presente Patente.

En primer lugar, es sabido que los homólogos del benceno se suelen alquilar por vía Friedel-Crafts más fácilmen-



te que el benceno mismo. Por otro lado al disminuir la relación C/H de los hidrocarburos aromáticos que se empleen en esta síntesis, pueden emplearse en ella parafinas sólidas con mayor porcentaje de cloro, lo que se traduce en un aprovechamiento más completo de las mismas por operación en el paso a aceites, y en una mayor sencillez, en conjunto, del proceso; por exigir éste menos operaciones, o por ser las mismas de realización más fácil. Y así, la imposibilidad que encuentran Wiggins y sus colaboradores de condensar con naftaleno, en presencia de cloruro de aluminio parafinas sólidas cloradas hasta un porcentaje de halógeno equivalente a tres átomos-gramo de cloro por mol de parafina, imposibilidad debida a que se forman en la masa de reacción de productos gomosos que acaban por transformarla en un conglomerado sólido, en este caso nuestro no se dá. En efecto, por lo que a la realización del proceso químico se refiere, no hemos encontrado dificultades de la índole dicha ni aún con parafinas cloradas a 30% de halógeno, lo cual supone una proporción bastante mayor que la indicada antes.

Además de las ventajas citadas de facilidad de reacción y de rendimientos altos, el aposamiento de los barroos complejos que se producen en estas reacciones tiene lugar en el caso de que tratamos, de manera muy completa; y la capa líquida, decantada, queda con color amarillo o rojo claro mediante un sencillo tratamiento que después se indica, y que difiere del método general de lavados, bien ácidos -con clorhídrico- o bien alcalinos, algunos de los cuales han sido, incluso, objeto específico de patentes (por ejemplo, la inglesa 485.165, que recomienda el empleo



207876

4.

de disoluciones de amoniaco para tratamiento neutralizante y de decoloración preliminar del producto líquido de estas condensaciones). Así pues, las dificultades encontradas en este escalón de decoloración de los productos, de las cuales se halla constancia explícita en la bibliografía relativa a este sector químico, y sobre todo con relación al empleo de benceno y tolueno, tampoco se dan en el caso nuestro.

Los aceites obtenidos de este modo son de color amarillo o rojo claro, con leve fluorescencia verdosa. El índice de viscosidad de estos aceites suele oscilar entre 85 y 100, dependiendo de la calidad de la parafina, y de la manera como se regule y efectúe el proceso total en sus distintos escalones. Dan estos aceites un valor de residuo carbonos, según Conradson, relativamente bajo. Su viscosidad puede hacerse variar en un margen relativamente amplio regulando las cantidades relativas de parafina y de aromáticos, así como el grado de cloración de la primera dentro de ciertos límites. En lo que respecta a la estabilidad frente a la oxidación, los aceites logrados de este modo, con bencenos polisustituídos se comportan de manera satisfactoria, como se verá después. Conviene, finalmente consignar que, en general, no es preciso un elevado grado de pureza, o lo que es lo mismo, un refino cuidadoso y una estructura especial de la parafina de partida.

Hemos comprobado de modo experimental los citados inconvenientes y dificultades, de índole diversa, que presenta el empleo del naftaleno, del benceno y del tolueno, en estas síntesis de aceites lubricantes; y adquirido por contraste la visión directa, brevemente reseñada, de las ven



tajas que en varios aspectos presentan a este fin los homólogos de la serie bencénica superiores al tolueno. Hemos examinado en serie de ensayos sistemáticos, comparativamente con el benceno, tolueno y naftaleno, el comportamiento de la mezcla de xilenos isómeros que se obtienen en la destilación fraccionada correspondiente de los aceites ligeros del alquitrán de alta temperatura de hulla; el de fracciones amplias de aceites ligeros de alquitrán de hulla, desprovistas de benceno, y prácticamente, también de tolueno; el de fracciones altas de gasolina procedentes de alquitrán de baja temperatura de lignitos bituminosos españoles, las cuales en el análisis acusan un porcentaje elevado de hidrocarburos aromáticos. En estos casos hemos logrado resultados en conjunto superiores a los que se consiguen empleando benceno, tolueno y naftaleno.

Después de la precedente exposición general y para que quede puntualizado en forma debida el nuevo procedimiento que se pretende reivindicar a título privativo para la obtención de aceites lubricantes, éste lo integra y se consigue por el empleo de parafinas sólidas procedentes de petróleos o de alquitranes, con un contenido permisible en aceites que pueda llegar hasta 50%: las que se cloran como mínimo, hasta un porcentaje de halógeno equivalente a tres átomos de cloro mol de hidrocarburo y se las hace reaccionar con homólogos polisustituídos de la serie del benceno o que contengan cadena lateral de más de un átomo de carbono. Como componente aromático para la condensación se emplea la mezcla de hidrocarburos de este tipo que resulta de separar el benzol y el toluol por destilación fraccionada de los aceites ligeros de alquitrán de hulla.

También puede emplearse como porción aromática para la



condensación una fracción de zona de ebullición entre 120°C y 200, a presión normal, procedente de alquitrán de baja temperatura de lignitos españoles; fracción que posee un contenido en hidrocarburos aromáticos de 40% en peso y superior en algunos casos.

Después de realizada la condensación Friedel-Craft y de separar por decantación la capa de producto líquido, se somete éste, para aclarar su color a la acción de una corriente de aire saturado de humedad, que burbujea en la masa de líquido a temperatura ambiente.

Con objeto de hacer ostensible de manera concreta lo que antecede, se consignan algunos ejemplos de ensayos, entresacados de las series realizadas; los cuales, por tanto, no deben considerarse como exclusivos y en un sentido totalmente restringido, sino como aclaración previa del contenido de esta patente.

Ejemplo 1.— Se partió de parafina dura de petróleo, sin aceites, de zona de fusión entre 58° y 60°C, de peso molecular medio 370 y con índice de iodo 0. A través de esta parafina fundida, a 100°C, se pasó gas cloro hasta que por aumento de peso se llegó a un producto con 24% de halógeno. 520 partes en peso de esta parafina clorada, (395 de parte hidrocarbonada) se pusieron a reaccionar con 260 partes de xilol, (0'7 moles de aromáticos por átomo-gramo de cloro, aproximadamente) y 25 partes de cloruro de aluminio pulverizado, preparado según Gattermann. Se pusieron además como diluyente 500 partes en peso de gasolina de zona de ebullición entre 150 y 200°C. desprovista previamente de aromáticos y de olefinas mediante sulfúrico de



- 100%. El desprendimiento de clorhídrico se inició a los 30°C. El gas se recogió sobre la cantidad de sosa cáustica, disuelta en agua, equivalente al cloro fijado en la masa de parafina reaccionante, llegándose a la neutralización del hidróxido. El desprendimiento de la mayor parte del clorhídrico tuvo lugar hasta los 100°C, en poco más de dos horas. Al final se subió la temperatura a 150°C durante media hora. El producto de la reacción se dejó enfriar espontáneamente, y permaneció en reposo durante dos horas. Decantada a continuación la capa líquida, se pesaron los barros de reacción. A través de aquella se hizo pasar, durante quince minutos, a temperatura ambiente, una corriente de aire saturado de humedad. El color del líquido se aclara así notablemente, sin duda por descomposición de las trazas de barros, finamente dispersos, que aún conserva el líquido decantado. Una vez clarificado de este modo el líquido, se trató con veinte partes de tierra de Gador a 100°C, durante media hora, y se filtró.
- El filtrado no acusó cloro en la prueba de Beilstein.
- Se le destiló a presión normal hasta 200°C. De este destilado, bien seco con cloruro cálcico fundido, el sulfúrico de 100° fijó 100 partes en peso. A continuación se destiló a vacío (10 mm. de mercurio) el resto hasta 200°C. Como residuo de destilación, o aceite bruto, se obtuvieron 450 partes en peso. Se determinó el punto de congelación a este aceite, que fué de 14°C. Desparafinado con disolventes a 20°C se separaron 35 grs. de residuo insoluble sólido, a temperatura ambiente, una vez que se eliminó el disolvente de desparafinado. El rendimiento en aceite final de punto de congelación -15°C, ascendió a 75%



207876

de la suma de parafina y xilol consumidos en la reacción. Los barros formados descontando el catalizador puesto, fueron el 8% de esta misma suma; y el destilado ligero a vacío el 11%. El aceite desparafinado, de color amarillo, claro, con leve fluorescencia verde, dió una viscosidad de 3'52E a 100°C, un índice de viscosidad de 92 y 0'4% de Conradson. Sometido en el laboratorio a la prueba de oxidación del British Ministry, el resultado satisfizo las exigencias de esta prueba.

205 Ejemplo 2.- Se partió de parafina dura de alquitrán de baja temperatura de lignito de Puentes de García Rodríguez (Coruña) obtenida en nuestro Laboratorio por destilación del alquitrán, y refinada de modo adecuado; parafinas sin aceites, de zona de fusión entre 56 y 59°C, con índice de todo 1'3 (Hanus) y de densidad 0'8 a 65°C. Se cloró hasta 26% de cloro y se hizo reaccionar con xilol, en la proporción de 0'25 moles de aromáticos por átomo-gramo de cloro. Todo el xilol puesto se consumió en la reacción. El rendimiento en aceite final fué similar al del ejemplo primero.

215 Este aceite, que tampoco acusó cloro en la prueba Beilstein, dió una viscosidad de 3'42E a 100°C, con un índice de viscosidad de 90 y un punto de congelación de 10°. Su color amarillo rojizo fluorescente. Por su punto de congelación, relativamente bajo, este aceite no requiere

220 en realidad ser desparafinado.

Ejemplo 3.- Se partió de parafina de petróleo con 25% de aceites, norma ASTM, D.721-47, de color rojo leve estando fundida; muy untuosa al tacto y blanda, en su estado natural a temperatura ambiente. Como parte aromática se em-



225 pleó una fracción de aceites ligeros de alquitrán de alta temperatura de hulla, el 50% de la cual destiló según ASTM, entre 120 y 130°C, y el resto hasta 98% entre 130 y 160°C a una presión de 715 mm. de mercurio. Contenía esta mezcla 5% de tolueno, y el resto xilenos y homólogos superiores de la serie bencénica. El grado de cloración de la parafina fué de 24%. La proporción en peso de parte aromática a cloro fijado en la parafina, la misma que en el ejemplo 2º. El aceite resultante, con rendimiento algo inferior al de los dos ejemplos citados, fué de color rojo cereza, más fluorescente que los anteriores, con viscosidad de 3'2ºE a 100°C y un Conradson de 1'3%. Sin cloro a la llama. En esta operación se produjo un porcentaje de barros mayor que en los ejemplos 1º y 2º (18%).

230

235

#### NOTA REIVINDICATORIA

240 Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1º.- Por un nuevo procedimiento para la preparación sintética de aceites lubricantes, caracterizado por el empleo de parafinas sólidas procedentes de petróleos o de alquitranes, con un contenido permisible en aceites que puede llegar hasta el 50; las cuales se cloran como mínimo hasta un porcentaje de halógeno equivalente a tres átomos-gramo de cloro por mol de hidrocarburo y se las hace reaccionar según Friedel Crafts, con homólogos polisustituidos de la serie del benceno o que contenga cadena lateral de más de un átomo de carbono.

245

250

2º.- Un nuevo procedimiento para la preparación sintética de aceite lubricante, caracterizado por el empleo como componente aromático para la condensación, la mezcla de xileno isómeros que resulta por destilación fraccionada de



207876

255 los alquitranes de hulla.

3º.- Un nuevo procedimiento para la preparación sintética de aceites lubricantes caracterizado por el empleo en la reacción como componente aromático, la mezcla de hidrocarburos de este tipo, que resulta de separar el benzol y el toluol, por destilación fraccionada, de los aceites ligeros de alquitranes de hulla.

4º.- Un nuevo procedimiento para la preparación sintética de aceites lubricantes caracterizado por el empleo como porción aromática para la condensación Friedel-Crafts, una fracción de zona de ebullición entre 120°C y 200°C a presión normal, procedente de alquitrán de baja temperatura de lignitos españoles; fracción que posee un contenido de hidrocarburos aromáticos de 40% en peso, y superior en algunos casos.

5º.- Un nuevo procedimiento para la preparación sintética de aceites lubricantes, caracterizado porque después de realizada la condensación Friedel-Crafts, y separar por decantación la capa de producto líquido, se somete éste, para aclarar su color, a la acción de una corriente de aire saturado de humedad, que burbujea en la masa de líquido a temperatura ambiente.

6º.- Un nuevo procedimiento para la preparación sintética de aceites lubricantes, de acuerdo en todo caso a como se describe en el cuerpo de esta Memoria, que consta de diez hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 2/ de febrero de 1.953

EMPRESA NACIONAL CALVO SOTELO  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN

  
DIRECTOR