



207879

MEMORIA DESCRIPTIVA

207879

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 Lubrificantes, residente en Madrid, Plaza de Salamanca número 8, por :

"UN NUEVO PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ADITIVOS DEPRESORES DEL PUNTO DE CONGELACION DE ACEITES LUBRIFICANTES MINERALES".

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

-----

1        Como es sabido, el conseguir en ciertos tipos de aceites lubricantes minerales, mediante un "desparafinado" drástico, el bajo punto de congelación que a veces es necesario para las funciones más o menos específicas que el

5        aceite debe cumplir, ofrece el inconveniente de coste excesivo, y además, el de que resultan perjudicadas algunas propiedades del aceite que pueden ser primordiales, como es por ejemplo el índice de viscosidad en los lubricantes para motores. Es por esto que cada día se dilata más el

10        empleo de aditivos depresores del punto de congelación de lubricantes, sustancias que impiden en el enfriamiento la cristalización en forma de agujas largas entrelazadas de la "parafina" residual que aún suele existir en un aceite desparafinado de manera no excepcionalmente dura.



15 Uno de los procedimientos que existen para lograr determinada clase de aditivos de esta índole, utiliza como primeras materias naftaleno y parafinas sólidas a la temperatura ordinaria.

20 Se confiere a éstas reactividad adecuada clorándola, y la combinación posterior con el hidrocarburo aromático, tiene lugar normalmente, con arreglo a la llamada reacción de Friedel-Crafts, quienes la observaron y estudiaron por vez primera. Ejemplo de aditivos obtenidos de este modo es el "Paraflow".

25 Desde que Pier y Christmann, de la I.G. Farbenindustrie, hicieron notar hace ya más de veinte años, la propiedad aludida de los productos viscosos de condensación que obtuvieron por el procedimiento que se ha indicado a grandes rasgos; y de que Davis en Norteamérica resaltó las ventajas  
30 que produce el empleo de semejantes adiciones, han seguido a las suyas numerosas patentes sobre este punto concreto, con tendencia unas a aumentar la eficacia de los productos y otras a conseguir mayores rendimientos en el proceso de obtención. En gran parte, la razón de estas sucesivas patentes es que las fracciones más ligeras de la condensación  
35 indicada no ejercen casi ningún efecto inhibitor de la buena cristalización de la parafina. Y de aquí que se haya propuesto, entre otras cosas, condensar de nuevo estas partes ligeras (generalmente con derivados clorados de hidrocarburos parafínicos inferiores) una vez separada por destilación del total que resulta en la reacción Friedel-Crafts, o bien fraccionar, antes de esta reacción la mezcla compleja que se obtiene en la cloración de la parafina; clorando de nuevo, hasta un grado conveniente, las fraccio-

40



45 nes más pobres en halógeno. En efecto ni siquiera en la  
cloración de hidrocarburos parafínicos unitarios, es posi-  
ble lograr de manera directa un producto uniforme clorado.  
En el presente caso con una mezcla de partida bastante com-  
pleja, y dado que la cloración se lleva sólo hasta un lími-  
50 te generalmente bajo (siempre menos de dos átomos-gramo de  
halógeno por molécula de hidrocarburo, como valor medio de  
cálculo) queda, incluso cantidad considerable de moléculas  
parafínicas inalteradas. Los derivados pobres en halógeno  
dan después lugar en la condensación Friedel-Crafts a pro-  
55 ductos relativamente ligeros inactivos o de menguada acti-  
vidad, y la parafina inatacada actúa, en el mejor de los ca-  
sos, sólo como un diluyente.

Las particularidades anotadas de este proceso, de las  
cuales como se ha dicho han tomado punto de partida numero-  
60 sas patentes, es indudable que en mucha parte derivan de  
que es difícil condensar de este modo naftaleno con parafi-  
nas sólidas que contengan más de 15% de halógeno; grado de  
coloración éste que puede decirse que no rebasa nunca en la  
preparación de estos aditivos por el método general aludido.

65 Todos los inconvenientes que se denuncian en los proce-  
dimientos empleados hasta la fecha, quedan resueltos por el  
que se pretende reivindicar en la patente objeto de esta Me-  
moria descriptiva, en el que la obtención de aditivos depre-  
sores del punto de congelación de aceites lubricantes mine-  
70 rales, se consigue por el empleo de mezcla de naftaleno con  
hidrocarburos aromáticos mononucleares que contengan como  
mínimo dos cadenas laterales. A tal efecto se hace reaccio-  
nar la mezcla de los hidrocarburos con parafinas sólidas  
cloradas, hasta un contenido en halógeno equivalente como  
75 mínimo a tres átomos de cloro por mol de parafina.



La parafina clorada se prepara por enfriamiento y filtración en dos porciones de distinto contenido en cloro, utilizando a dicho fin un destilado ligero de composición parafínica, que actúa después como diluyente en la condensación Friedel-Crafts.

Como ejemplos para concretar las afirmaciones anteriores, se incluyen los siguientes:

Ejemplo 1.- Se partió de una parafina de petróleo, de intervalo de fusión comprendido entre 58° y 60°, la cual se cloró hasta obtener un producto con 25% de cloro. 333 partes en peso de esta parafina clorada (250 de parte hidrocarburada) se disolvieron en 1.000 partes de gasolina exenta de hidrocarburos aromáticos y de insaturados, de zona de destilación según Engler entre 150 y 200°C y se enfrió la solución a -20° filtrando luego a esta temperatura. Del residuo que quedó en el filtro se eliminó mediante arrastre con vapor de agua la gasolina retenida. Resultaron así 30 partes en peso de producto sólido a 25° que analizado en cloro dió 8%.

A la parte líquida de la filtración anterior, bien secada con cloruro cálcico fundido, se le añadieron 15 partes de cloruro de aluminio pulverizado, preparado según Gattermann. A temperatura de 50°, y con agitación, fué añadiéndose poco a poco una disolución de 26 partes de naftaleno en 63 partes de xilol, regulando la adición por el desprendimiento de clorhídrico. Al iniciarse la reacción se forman algunas masas gomosas de pequeño tamaño que persisten durante cierto tiempo; pero su cantidad se puede mantener poco más o menos constante mientras dura la adición de aromáticos. Terminada ésta se eleva gra-



dualmente la temperatura hasta 100° y durante esta subida de temperatura desaparecen totalmente los pequeños gránulos gomosos que se forman al principio. La condensación se efectúa en unas tres horas.

110 Los barros de esta reacción, bien separados, ascendieron (descontando el catalizador puesto) a 40 partes en peso. El líquido decantado se clarificó haciendo burbujear en su masa una corriente lenta de aire húmedo a la temperatura del laboratorio; y se le trató a continuación  
115 con una mezcla de tierra decolorante y óxido cálcico. Se filtró y se destiló a presión normal la gasolina diluyente prosiguiendo luego la destilación con vacío.

De aceite residuo de la destilación con vacío (10 mm. de mercurio) hasta 224°C se obtuvieron 270 partes, lo que  
120 supone, muy aproximadamente un rendimiento del 80% del teórico. Este aceite de color rojo oscuro con fluorescencia verde intensa, no acusó cloro en la prueba Beilstein. Su viscosidad a 100°C fué de 15'6°E. El punto de congelación (DIN) + 5°C con 3'7% de Conradson, y un punto  
125 de inflamación (crisol abierto) de 307°. Su ensayo como inhibidor de la cristalización de la parafina se efectuó sobre un aceite de máquina, procedente de petróleo, con viscosidad 3'4°E y 50°C, en el cual se disolvió parafina dura en la proporción de un 3% sobre aceite.

130 El punto de congelación de este aceite parafinoso fué de 26°C (DIN). La incorporación de un 2% del aditivo anterior lo rebajó a + 7°C.

Ejemplo 2.- Operando de modo análogo al ejemplo 1 pero sin fraccionamiento previo de la parafina clorada, se obtuvo,  
135 un rendimiento similar sobre la suma de parafina y aromá-



140 ticos, un aceite de viscosidad de 8'6<sup>o</sup>E a 100<sup>o</sup>C de índice de viscosidad 100, y de punto de congelación 13<sup>o</sup>. Su ensayo como aditivo, efectuado en condiciones análogas, es decir, sobre el mismo aceite ligero con parafina disuelta "ex profeso" en él dió:

Con 1% sobre aceite parafinoso, 14<sup>o</sup>C de descenso en el punto de congelación.

Con 2% sobre aceite parafinoso, 18<sup>o</sup>C de descenso en el punto de congelación.

145 Con 3% sobre aceite parafinoso, 21<sup>o</sup>C de descenso en el punto de congelación.

#### NOTA REIVINDICATORIA

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

150 1<sup>o</sup>.- Por un procedimiento para la obtención de aditivos depresores del punto de congelación de aceites lubricantes minerales, caracterizado por el empleo de mezcla de naftaleno con hidrocarburos mononucleares que contengan como mínimo dos cadenas laterales. Esta mezcla de hidrocarburos se hace reaccionar con parafinas sólidas cloradas.

155 2<sup>o</sup>.- Un procedimiento de obtención de aditivos depresores del punto de congelación de aceites lubricantes, caracterizado porque las parafinas sólidas se cloran hasta un contenido en halógeno equivalente como mínimo a tres átomogramos de cloro por mol de parafina.

160 3<sup>o</sup>.- Por un procedimiento de obtención de aditivos depresores del punto de congelación de aceites minerales, caracterizado porque la parafina clorada se prepara por el enfriamiento y filtración en dos porciones de distinto contenido en cloro, utilizando a dicho fin un destilado ligero  
165 de composición parafínica que actúa después como diluyente



7.  
207879

en la condensación que se utilice (Friedel-Crafts en 1877).

42.- Un procedimiento de obtención de aditivos depresores del punto de congelación de aceites lubricantes minerales, según se describe en el cuerpo de esta Memoria que cons  
170 ta de siete páginas, escritas por una sola cara.

Madrid, 21 de febrero de 1.953

EMPRESA NACIONAL CALVO SOTELO  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN

DIRECTOR