

229904

229904



PATENTE DE INVENCIÓN  
por 20 años

por "Un procedimiento de refinado de los aceites minerales por el ácido sulfúrico" - - - - -

a favor de Don Henri BRUNEL ROLLOT, de nacionalidad francesa, domiciliado en 7, rue Fernand Widal, PARIS 13<sup>e</sup> (Francia).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente memoria descriptiva se refiere a un procedimiento de refinado de los aceites minerales por el ácido sulfúrico y de producción de productos tensioactivos purificados a partir de la totalidad de los subproductos y comprendiendo los barros ácidos, en el cual la fracción total extraída del aceite refinado es convertida en sulfonatos utilizables, no habiendo barros que eliminar. El procedimiento es aplicable a todos los aceites minerales, y en particular a los aceites de petróleo, a los subproductos



oleosos del refinado por los disolventes y a la regeneración de los aceites usados.

Se obtienen:

- aceites purificados, desodorizados y decolorados,
- 5 - sulfonatos de color claro precipitados sin disolventes del aceite refinado.
- sulfonatos purificados extraídos de los barros ácidos. Estos sulfonatos no contienen sales minerales y pueden obtenerse, según el procedimiento, aún cuando se trate
- 10 de sulfonatos hidrosolubles, bajo una forma soluble a la vez en el agua y en los aceites minerales, o solamente en los aceites minerales cuando la insolubilidad en el agua es requerida para ciertas aplicaciones.

El procedimiento consiste en la combinación de las

15 operaciones siguientes efectuadas, según la invención, cómo se indica a continuación.

1º) - Tratamiento de los aceites minerales que se han de refinar por un reactivo sulfonante apropiado, constituido por ácido sulfúrico a 66º baumé y anhídrido sulfúrico u

20 oleum con el 20 % de  $SO_3$ , emulsionado en el aceite a una temperatura comprendida entre 40º y 60º centígrados con el fin de obtener solamente ácidos sulfónicos utilizables.

2º) - Separación, por ejemplo por centrifugación o por reposo y decantación, del aceite tratado por una parte,

25 te, y del barro ácido por otra parte, por debajo de 45º centígrados para no alterar los ácidos sulfónicos.

3º) - Precipitación de los ácidos sulfónicos contenidos en el aceite separado del barro ácido después de la sulfonación, o de los sulfonatos después de la neutralización de di-



y de sus sales minerales. La separación puede efectuarse con más rapidez por centrifugación.

La capa superior aceitosa aislada es entonces lavada agitando con agua en cantidad igual al peso de la capa que se deba lavar, efectuándose la operación a una temperatura comprendida entre 60° y 85° centígrados, con el pH mantenido inferior a 6. Se forma en general una emulsión inestable que se deja reposar todavía entre 60° y 85° centígrados, hasta que dos capas perfectamente separadas se hayan nuevamente formado y que la capa superior permanezca perfectamente límpida después de haberse enfriado. Se separa la capa inferior acuosa que ha arrastrado la casi totalidad del ácido y de las sales minerales que quedan contenidas en el producto orgánico después de la extracción. La capa superior aceitosa es una solución de sulfonato y/o de ácidos sulfónicos en el producto de extracción. Varios lavados sucesivos son efectuados, si es necesario, en las mismas condiciones hasta que se obtiene el grado de pureza requerido. Todas las separaciones pueden efectuarse más rápidamente operando por centrifugación en vez de operar por reposo seguido de decantación.

Finalmente, se efectúa la neutralización completa por malaxado en caliente con una solución concentrada de un hidróxido alcalino (por ejemplo NaOH al 50 %, o KOH al 60 %) o con un hidróxido alcalinotérreo, o con un carbonato alcalino o alcalinotérreo. Se obtiene un jarabe viscoso, pardo, neutro, perfectamente límpido (la limpidez es indicación de la pureza). En el caso de neutralización alcalina, este jarabe es soluble en el agua dando una emulsión blanca, y en los aceites minerales dando una solución límpida, la cual solución límpi-



da da a su vez con el agua emulsiones blancas, finas, estables y no corrosivas, convenientes particularmente para el trabajo de los metales (aceites de corte solubles). En el caso de neutralización alcalinotérrica, el producto final es  
5 poco soluble en el agua pero soluble en los aceites minerales, dando soluciones limpiadas (aceites de corte, aceites detergentes).

Según el procedimiento, se emplean, como productos de extracción para efectuar las operaciones anteriormente des-  
10 critas: aminoalcoholes, substituídos o no, por ejemplo fenilaminoalcoholes; amidas alcohol, obtenidas por calentamiento de aminoalcoholes, tales como la mono- o la dietanolamina con ácidos grasos o nafténicos, o de aceite de tall (tall oil) destilado (en particular la mono isopropanolamida del aceite de tall); ésteres obtenidos a partir de aminoalcoholes, tales como la trietanolamina, y de ácidos grasos o nafténicos o de aceite de tall destilado; ácidos grasos o nafténicos, sus amidas, ésteres o jabones; alcoholes superiores; poli epoxiglicoles y sus productos de condensación;  
15 20 mezclas de los productos citados, ya sea entre sí, ya sea con otros productos.

Las propiedades del producto final pueden todavía ser mejoradas por la adición de auxiliares apropiados. Por ejemplo: el poder de emulsión y la solubilidad en los aceites  
25 minerales son aumentados por la adición de ésteres de la trietanolamina y de los ácidos grasos o nafténicos o de aceite de tall; la solubilidad en el agua es aumentada por la adición de naftonatos alcalinos.

En una variante con vistas por ejemplo a la solubili-



zación del aceite tratado utilizando la totalidad de los sulfonatos formados en la sulfonación de dicho aceite, no se separan las dos capas obtenidas por la sulfonación. Se neutraliza parcialmente el conjunto del aceite sulfonado y los barros por medio de una solución de hidróxido de sodio al 20% por ejemplo, y se prosiguen las operaciones para el conjunto de mezcla, así parcialmente neutralizada, como se ha indicado anteriormente para el tratamiento de la capa inferior constituida por los barros, a saber: siendo el pH de la mezcla parcialmente neutralizada inferior a 6, se añade el producto de extracción sin que sea necesario diluirlo con aceite mineral, a causa del aceite contenido en la mezcla. Cuando las dos capas se separan en la fase aceitosa, después de la neutralización, la adición del producto de extracción, agitando, conduce a la homogenización de esta fase aceitosa. Por reposo o centrifugación entre 60° y 85° centígrados se separan, como se ha descrito anteriormente, las sales minerales y el ácido sulfúrico en solución acuosa. Luego, la fracción aceitosa separada, que contiene la totalidad de los sulfonatos, es purificada por lavado como igualmente se ha descrito anteriormente.

En otra variante, el o los productos de extracción son introducidos, en medio ácido, antes de la neutralización, o bien una parte antes de la neutralización y una parte después de la neutralización, con vistas de obtener la sulfonación de todo o parte del producto de extracción.

#### EJEMPLO 1

En 1.000 kilos de aceite spindle se introducen, agitando activamente mediante un turbomulsor, 1.000 kilos de

229904



- 8 -

ácido sulfúrico, aproximadamente al 100 %, obtenidos mez-  
clando 500 kilos de ácido sulfúrico de 66° baumé y 500 kilos  
de oleum al 20 % de SO<sub>3</sub>, manteniéndose la temperatura por  
debajo de 60° centígrados. La sulfonación terminada, se cen-  
5 trifuga o bien se deja reposar a 35° - 40° centígrados, y  
se decanta. Se obtienen 700 kilos de aceite separado del ba-  
rro ácido, se añaden 35 kilos de trietanolamina, agitando,  
y se lleva a 75° centígrados. Cuando el tinte neutro apare-  
ce se detiene la agitación, se deja enfriar y se centrifuga  
10 o se deja reposar entre 25° y 35° centígrados. Se separan  
los sulfonatos precipitados y el aceite refinado. El aceite,  
si es necesario, se trata finalmente por las tierras deco-  
lorantes. Por adición de ácidos grasos o nafténicos o de  
aceite de tall a los sulfonatos precipitados y luego calen-  
15 tamiento y neutralización, se obtienen emulsionantes para  
aceites minerales.

A los barros ácidos separados del aceite después de  
la sulfonación, se añaden progresivamente 500 kilos de  
agua, enfriando y agitando. Temperatura máxima: 60° centí-  
20 grados. Se deja reposar, luego se extrae la capa inferior  
de ácido sulfúrico. La capa superior de ácidos sulfónicos  
es neutralizada parcialmente por malaxado con una solución  
de hidróxido de sodio en cantidad limitada al 70 % del pe-  
so que sería necesario para efectuar la neutralización com-  
25 pleta. Temperatura al final de la operación: de 60° a 75°  
centígrados. Se añade entonces rápidamente una mezcla de  
450 kilos de isopropanolamida del aceite de tall con 450  
kilos de aceite spindle, llevada a 90° - 100° centígrados.

229904

13



- 9 -

Se agita activamente. Luego se deja reposar entre 60° y 85° centígrados. Cuando dos capas están perfectamente formadas, se separa la inferior. En la capa superior aceitosa separada, se introducen 1.500 kilos de agua llevada a 90° - 100° centígrados, agitando activamente. Se deja reposar entre 75° y 85° centígrados la emulsión inestable formada, hasta que las dos capas están de nuevo perfectamente separadas y que una gota de la capa superior quede perfectamente límpida después de enfriada. Se repite el lavado hasta obtener la pureza requerida. Después se neutraliza malaxando en caliente con una solución de NaOH al 50 % o de KOH al 60%. Se obtienen finalmente, unos 1.200 kilos de un jarabe pardo, viscoso, perfectamente límpido, soluble en el agua dando una emulsión blanca y en los aceites minerales dando una solución límpida que forma con el agua una emulsión blanca, fina, estable y no corrosiva (aceite de corte soluble). El poder emulsificante es aumentado por adición de 20 % de mono y/o diester del ácido oleico o del tall oil y de la trietanolamina. Por adición de 25 al 50 % de naftenatos alcalinos, se obtiene un producto que da soluciones límpidas tanto con el agua como con los aceites minerales. La neutralización por malaxado en caliente con hidróxido de bario cristalizado o con cal apagada, da un producto soluble en los aceites minerales y no soluble en el agua (aceites de corte, aceites detergentes).

En una variante, se utiliza como producto de extracción, en lugar de un amidoalcohol, un aminoalcohol substituído, por ejemplo una feniletanolamina.

229904

13



- 10 -

### EJEMPLO 2

En el ejemplo precedente, el aceite spindle (o un aceite de viscosidad superior) después de la sulfonación y la separación del barro ácido, es calentado con 5 a 10 % de carbonato de sodio en polvo, agitando. Se filtra el aceite amarillo obtenido que pueda servir de base a la fabricación de un aceite soluble. Operando con el hidróxido de bario cristalizado, en lugar de  $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ , se obtienen, después de la filtración, soluciones claras de sulfonatos de bario en el aceite mineral, sean fluidas (aceites de corte), sean viscosas (aceites de engrasado detergentes). Para extraer los sulfonatos de estos aceites neutralizados y obtener el aceite refinado, se trata por un aminoalcohol (por ejemplo trietanolamina o triisopropanolamina), operando como en el ejemplo 1.

### EJEMPLO 3

1.000 kilos de aceite motor usado que proviene de la evacuación de los cárteres de motores de automóviles se tratan previamente, para limpiarlos, con 20 kilos de ácido sulfúrico a 66° baumé o con 20 kilos del reactivo empleado en el ejemplo 1. Se deja reposar y se elimina la escasa cantidad de barro impuro que se recoge. Luego se trata la capa superior de aceite así limpiado con 80 kilos del reactivo sulfonante empleado en el ejemplo 1, teniendo lugar el tratamiento en las mismas condiciones. Se deja a continuación reposar por lo menos cuatro horas entre 40° y 45° centígrados. Las dos capas que se forman son separadas. La capa superior de aceite que contiene los ácidos sulfonafénicos es tratada con 50 kilos de trietanolamina como en el ejemplo 1, y se deja reposar o se centrifuga. Los sulfonatos precipi-



tados o centrifugados son separados. El aceite se trata entonces con 0'5 a 3% de tierras activadas, a 120° centígrados, agitando, y se filtra bajo presión. Se obtiene un muy bello aceite motor rerrefinado, de color muy claro y cuyas características son superiores a las del aceite inicial. Los sulfonatos precipitados o centrifugados convienen para todas las aplicaciones de los sulfonatos de aceite mineral, en especial para los que requieren sulfonatos de peso molecular bastante elevado. Los alquitranes o el barro ácido que constituyen la capa inferior, separada después de la sulfonación, se tratan como en el ejemplo 1 y dan un producto final purificado, exento de sales minerales, que contiene los sulfonatos extraídos del barro ácido, y convenientes también para las aplicaciones de los sulfonatos de aceite mineral que requieran un peso molecular bastante elevado.

#### EJEMPLO 4

1.000 kilos de un subproducto que proviene del refinado de los aceites minerales por  $\text{SO}_2$  o los fenoles, se tratan con 1.000 kilos del reactivo sulfonante empleado en el ejemplo 1. La mayor parte del producto es sulfonado. Los productos ligeros dan sin embargo hasta un 20% de un aceite disolvente del cual los sulfonatos son extraídos por la trietanolamina como en el ejemplo 1. (Es necesaria en general, en este caso, una proporción más elevada de producto de extracción: 10 a 20%). El alquitrán ácido es tratado como en el ejemplo 1, y da una cantidad importante de un producto final conveniente igualmente para la fabricación de emulsionantes no corrosivos para aceites minerales. Todos los sulfonatos obtenidos a partir de estos subproductos son utilizables, según el procedimiento, con el mismo título que los que provienen de los aceites,



a pesar de que su color sea más pardo.

EJEMPLO 5

1.000 kilos de dodecil benceno se tratan con 1.500 a 1.800 kilos del reactivo empleado en el ejemplo 1. Todo el carburo es prácticamente sulfonado. Tratando el alquitrán ácido obtenido después de la sulfonación como se han tratado los barroes ácidos en el ejemplo 1, se obtiene un producto final de color claro, exento de sales minerales, soluble por neutralización alcalina en el agua y en los aceites minerales, o solamente en los aceites minerales por neutralización alcalinotérrica.

Se pueda operar del mismo modo con sulfonatos de olefinos o alcoholes secundarios.

EJEMPLO 6

1.000 kilos de aceite spindle son sometidos al tratamiento ácido descrito en el ejemplo 1, empleando 300 kilos de ácido sulfúrico solamente. Se añade al producto total obtenido después de la sulfonación 100 a 300 kilos de un producto de extracción según la invención, por ejemplo un ácido graso o, mejor, una amida de un ácido graso y de la mono- o de la dietanolamina (o de la mono- o diisopropanolamina) o un éster de la trietanolamina y de un ácido graso o nafténico o de aceite de tall. A continuación, se neutraliza parcialmente el conjunto tal como se ha procedido en el ejemplo 1 para la neutralización de la capa inferior. El aceite tratado y la totalidad de los sulfonatos obtenidos forman con el producto de extracción una sola fase que se separa de la solución acuosa de ácido sulfúrico y de sales minerales, después de reposo o por centrifugación. Para perfeccionar la homogeneidad de la fase aceitosa y las propie-



5        dadas del producto terminado, se puede, en este estado, añadir una cantidad variable de uno o varios productos de extracción según la invención. Luego se lava, procediéndose con la mezcla homogénea obtenida tal como se ha procedido en el ejemplo 1 para el tratamiento de los barros. En fin, se neutraliza. Se obtiene un aceite soluble concentrado que da con el agua unas emulsiones transparentes u opalescentes. Después de diluido con aceite mineral se obtienen emulsiones blancas.

10        Como se comprende, estos ejemplos se han dado solamente a título demostrativo, de modo que no limitan en lo más mínimo el procedimiento ni sus aplicaciones, tanto en lo que concierne a los reactivos empleados como a los productos obtenidos y a los empleos a que son destinados. El procedimiento ofrece, en efecto, muy amplias posibilidades y se presta  
15        en consecuencia a numerosas y muy diversas variantes y empleos.

N O T A

20        Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

25        1.- Un procedimiento de refinado de los aceites minerales por el ácido sulfúrico en el cual la fracción total extraída del aceite refinado es convertida en sulfonatos utilizables, procedimiento que permite obtener aceites purificados, desodorizados y decolorados y sulfonatos purificados, exentos de sales minerales, extraídos sin disolventes volátiles unos del aceite refinado y los otros de los barros ácidos, estos últimos en particular bajo una forma soluble en el agua y/o en los aceites minerales, aunque se trate de sul-



fonatos hidrosolubles, el cual procedimiento consiste esencialmente: en tratar los aceites minerales que se han de refinar por un reactivo sulfonante apropiado en unas condiciones que permitan obtener solamente ácidos sulfónicos aparte del aceite refinado; en separar, después de la sulfonación, el aceite tratado y el barro ácido sin alterar los ácidos sulfónicos; en extraer, del aceite separado después de la sulfonación o después de la sulfonación y neutralización, los ácidos sulfónicos por precipitación por medio de productos no volátiles que dan una combinación y/o una solución insoluble en el aceite refinado, productos tales como por ejemplo aminoalcoholes, polialcoholes, oxíácidos sulfonados o no; en extraer, del barro ácido, los ácidos sulfónicos que contiene y purificarlos por lavado con agua empleando un producto de extracción orgánico que actúa además como tercer disolvente no volátil, apto para completar en el producto final las propiedades de los sulfonatos extraídos del barro, producto que es soluble en los aceites minerales, capaz de disolver perfectamente los ácidos sulfónicos contenidos en dicho barro y los sulfonatos que se derivan de ellos, siendo la solución obtenida soluble a su vez en los aceites minerales pero impropia para formar una emulsión estable con el agua o con las soluciones acuosas de ácidos y de sales minerales, en las condiciones operatorias según el procedimiento, es decir, en particular, a una temperatura comprendida entre 60° y 100° centígrados, siendo el pH inferior a 6.

2.- Un procedimiento de refinado de los aceites minerales por el ácido sulfúrico como se ha especificado en la rei-



vindicación 1, en el cual para extraer del barro ácido los ácidos sulfónicos que contiene y purificarlos, se lava con agua y/o se neutraliza parcialmente el barro ácido para que se forme a 60° centígrados aproximadamente, una mezcla flúida en la cual el pH es inferior a 6, luego se añade el producto de extracción eventualmente diluido en aceite mineral, agitando entre 60° y 100° centígrados, se centrifuga o se deja reposar y se elimina la fracción acuosa separada, luego se lava agitando con un peso de agua con preferencia igual al peso de la masa que se ha de lavar, entre 60° y 85° centígrados, se centrifuga o se deja reposar de nuevo hasta que la fracción aceitosa quede límpida, aún en frío, y se elimina todavía la fracción acuosa; se repita el lavado en las mismas condiciones hasta la obtención del grado de pureza requerido, y finalmente se efectúa la neutralización completa mediante una solución concentrada de un hidróxido alcalino, un hidróxido alcalinotérreo o un carbonato; por neutralización alcalina se obtiene un jarabe neutro, límpido, soluble en el agua y en los aceites minerales, formando las soluciones en el aceite mineral con el agua emulsiones estables y no corrosivas; por neutralización alcalinotérrea, se obtiene un producto análogo pero insoluble en el agua que da con los aceites minerales soluciones límpidas insolubles en el agua.

3.- Un procedimiento de refinado de los aceites minerales por el ácido sulfúrico como se ha especificado en las reivindicaciones anteriores, en el cual se aumenta el poder emulsionante y la solubilidad en el aceite mediante auxiliares, tales como por ejemplo los ésteres de la trietanolamina, y la



- 16 -

solubilidad en el agua mediante por ejemplo naftenatos alcalinos.

4.- Un procedimiento de refinado de los aceites minerales por el ácido sulfúrico como se ha especificado en las reivindicaciones anteriores, aplicado a la purificación y a la solubilización en los aceites minerales de todos los sulfonatos, hasta hidrosolubles.

5.- Un procedimiento de refinado de los aceites minerales por el ácido sulfúrico como se ha especificado en las reivindicaciones anteriores, en el cual se utilizan como productos de extracción, por orden de preferencia: amidas alcohol; aminoalcoholes, substituídos o no; ésteres de la trietanolamina y de ácidos grasos o nafténicos, o de aceite de tall; ácidos grasos o nafténicos; sus amidas, ésteres o jabones; alcoholes superiores; poliepoxiglicoles y sus productos de condensación; mezclas de los productos citados ya sea entre sí, ya sea con otros productos.

6.- Un procedimiento de refinado de los aceites minerales por el ácido sulfúrico como se ha especificado en las reivindicaciones anteriores, en el cual, con vistas por ejemplo de la solubilización del aceite tratado empleando la totalidad de los sulfonatos formados en la sulfonación de dicho aceite, no se separan la dos capas obtenidas después de la sulfonación, se neutraliza parcialmente el conjunto del aceite sulfonado y los barros, y se prosiguen las operaciones para el conjunto de mezcla así parcialmente neutralizada como se ha indicado para el tratamiento de la capa inferior constituida por los barros.

7.- Un procedimiento de refinado de los aceites minerales

229904

13



- 17 -

por el ácido sulfúrico como se ha especificado en las reivindicaciones anteriores, en el cual el o los productos de extracción son introducidos, en medio ácido, antes de la neutralización, o todavía mejor en parte antes de la neutralización y en parte después de la neutralización, con vistas de obtener la sulfonación de todo o parte del producto de extracción.

8.- "Un procedimiento de refinado de los aceites minerales por el ácido sulfúrico".

Consta la presente memoria de diecisiete hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 13 de Julio de 1956.

P. p. de Don Henri BRUNEL ROLLOT,