



277458

PATENTE DE INVENCIÓN

por 20 años

por "Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad" - - - - -

a favor de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDON (Gran Bretaña).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de aceites aislantes de la electricidad procedentes de provisión de petróleo por hidrogenación catalítica.

Los aceites aislantes de la electricidad son una clase
5 de aceites muy conocida usados en transformadores y también en otros dispositivos de equipo eléctrico, por ejemplo condensadores instalaciones de distribución y cables. Ellos normalmente tienen una viscosidad de entre 1 y 9 grados Engler a 20 grados centígrados, y pueden también satisfacer apremiantes necesidades con relación a otras propiedades, particularmente su firmeza al envejecimiento y poder factor.
10

Se propuso anteriormente usar la hidrogenación catalítica como un paso en la preparación de aceites aislantes de la electricidad o componentes de estos. No obstante, se ha esta-



blecido que no todo catalizador dá productos resultantes iguales, particularmente en relación a la firmeza al envejecimiento y poder factor de los productos.

Según la presente invención un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad procedentes de provisión de petróleo que incluye el paso de llevar en contacto la provisión a elevada temperatura en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrogenación resistente al azufre, es caracterizado en que el catalizador usado para la hidrogenación comprende los óxidos de molibdeno y de hierro en un soporte de óxido refractario, preferiblemente alúmina.

El catalizador puede también contener el óxido de cobalto.

La temperatura para la hidrogenación puede ser desde 250 - 400 grados centígrados, preferiblemente cerca los 340 grados centígrados. Un orden particularmente preferido es de cerca 340 grados centígrados por debajo los 360 grados centígrados. La presión puede situarse entre el orden de 5 a 150 kilogramos por centímetro cuadrado, pero es preferible 30 a 90 kilogramos por centímetro cuadrado. El periodo de velocidad puede ser desde 0.1 a 5 volumen por volumen por hora y la cantidad de hidrógeno presente, medido como gas salido de la zona de reacción, puede ser de 5 a 500 litros por litro de aceite y de preferencia por lo menos 100 litros por litro de aceite. El hidrógeno puede ser reciclado o usado a través de otras bases.

La cantidad de óxido de hierro en el catalizador (calculado como Fe_2O_3) puede ser desde 4 a 20 por cien en peso del catalizador total y la cantidad de óxido de molibdeno (calculado como MoO_3) puede también ser desde 4 a 20 por cien en peso. Es preferible que esté presente también óxido de cobalto en



una cantidad de desde 1 a 12 por cien en peso (calculado como Co O). Es deseable tener como elevado un contenido de óxido de hierro como posible compatible con la porosidad del soporte catalizador y un orden particularmente preferido es 10 - 20 por cien en peso. El óxido de molibdeno contenido es preferiblemente de 8 - 15 por cien en peso, y un orden preferido para el óxido de cobalto es de 2 - 5 por cien en peso. La proporción por peso de óxido de molibdeno a óxido de cobalto debe ser por lo menos 1,5:1 y es preferiblemente por lo menos de 3:1. Teniendo presentes estas condiciones preferidas, una particularmente preferida composición es la siguiente:

15	Oxido de molibdeno, MoO ₃	10 a 11 por cien en peso
	Oxido de cobalto, CoO	3.3 a 3.7 por cien en peso
	Oxido de hierro, Fe ₂ O ₃	14 a 15 por cien en peso
15	Alúmina	balance

El catalizador preferentemente es preparado por impregnación de alúmina con soluciones de los compuestos de metal seguida de secado y calcinación. A fin de producir catalizadores que contengan la máxima cantidad de hierro, es conveniente impregnar primero con una solución de un compuesto de hierro seguida de secado y calcinación. La impregnación con una solución de un compuesto de molibdeno sigue luego. Si el catalizador contiene cobalto es conveniente efectuar esta impregnación la última, en preferencia juntamente con otra calcinación entre esta impregnación y la previa impregnación con molibdeno. Otra información de catalizadores convenientes y sus métodos de preparación está contenida en las patentes francesas números 1.195.544 - 1.244.312 y 1.270.706.

Las provisiones son fracciones de petróleo destiladas, de preferencia aquellas que hierven al estado de inflamación de los

277458



- 4 -

aceites lubricantes, por ejemplo aceite de husos, y preferiblemente teniendo una viscosidad de desde 1 hasta 10 grados Engler a 20 grados centígrados.

5 Fracciones de aceites nafténicos sin refinar son preferidas a las de aceites parafínicos o base mezclada sin refinar. Las fracciones son preferiblemente humedecidas para que tengan por otra parte un bajo punto de fluidez.

10 Otros tratamientos adicionales a la hidrogenación catalítica pueden ser deseables. Estos comprenden la extracción disolvente, la destilación para separar las inclusiones que lleva, el tratamiento ácido y tratamiento con absorbente sólido.

15 El fin de la extracción disolvente es separar aromáticos y otros compuestos del círculo de no saturados y puede ser efectuada antes o después de la hidrogenación catalítica. Particularmente es preferible llevarla a cabo después de la hidrogenación catalítica ya que esto produce aceites de mayor firmeza al envejecimiento. La producción de aceite puede también ser mayor ya que la cantidad de extracto separado es menor. Cualquier proceso conveniente de extracción disolvente 20 puede ser empleado. La extracción con bióxido de azufre líquido es la preferida y ésta puede ser convenientemente efectuada a una temperatura en la región de los 35 grados centígrados y usando cerca de 200 por cien de volumen de bióxido de azufre.

25 El producto de la hidrogenación catalítica es preferiblemente destilado para separar una pequeña cantidad (preferiblemente menor que el 10 por cien en peso) de inclusiones que lleva. Tal tratamiento mejora la firmeza al envejecimiento y también incrementa la viscosidad y punto de inflamación.



Un tratamiento final con absorbente sólido es dado preferiblemente, por ejemplo con greda, o cal y éste puede convenientemente ser uno o más tratamientos usando un tratamiento del orden de 2 - 4 por cien del sólido absorbente. En ciertos casos, un tratamiento con ácido sulfúrico concentrado o oleum puede ser dado antes del tratamiento con el sólido absorbente y a este es aún convenientemente un ligero tratamiento usando cerca de 1 hasta 5 por cien de ácido.

La invención es ilustrada por los ejemplos siguientes:

E J E M P L O 1

Un aceite de husos de base nafténica de una viscosidad de 2.87 grados Engler a 20 grados centígrados fué tratado por una secuencia de estadios para producir un aceite transformado. Los estadios fueron:

1. Hidrogenación catalítica a una temperatura de 350 grados centígrados, a presión de 40 kilogramos por centímetro cuadrado, un periodo de velocidad de 0.4 volumen por volumen per hora y una proporción de hidrógeno de 175 litros de gas salido por litro de provisión.

2. Extracción disolvente con 200 por cien en volumen de bióxido de azufre a 35 grados centígrados.

3. Tratamiento con 2 por cien de greda natural activada con ácido seguido por tratamiento con 2 por cien de una greda natural no activada.

Tres pasadas fueron efectuadas usando distintos catalizadores en la etapa de hidrogenación. Las otras condiciones de operación para la hidrogenación y las otras etapas fueron las mismas en todas las pasadas. Los tres catalizadores fueron:

Pasada 1: 3 por cien en peso de óxido de cobalto (calcula-



de como Ce O) y 10 per cien en peso de óxido de molibdeno (calculado como MoO₃) en alúmina.

Pasada 2: Sulfuro de níquel y tungsteno en la proporción de 2WS₂: 1 NiS.

5 Pasada 3: 2.5 per cien de óxido de cobalto (calculado como CoO), 8.5 per cien en peso de óxido de molibdeno (calculado como MoO₃) y 12 per cien de óxido de hierro (calculado como Fe₂O₃) en alúmina.

10 Las producciones y datos de inspección de los productos son dados en la Tabla siguiente.

Tabla 1

	pasada 1	pasada 2	pasada 3
	96		96
Datos de inspección de producto:			
Viscosidad (grados Engler per 20 grados centígrados)	2.65		2.62
Densidad (a 15 grados centígrados)	0.865		0.864
Furfural No.	2.9	2.4	2.2
SK-No	1.0	0.9	1.0
IEC- Envejecimiento (96 horas a 110 grados centígrados)			
Neutral No.	0.24	0.50	0.16
Lodo (per cien)	0.04	0.13	0.04
Bader- Envejecimiento (a 95 grados centígrados)			
48 horas	0.12	0.34	0.11
72 horas	0.18	0.90	0.16
300 horas	0.40	0.95	0.22
Peder Factor (a 90 grados centígrados)	3.3 x 10 ⁻³	0.5 x 10 ⁻³	0.4 x 10 ⁻³

277458

- 7 -



Debe notarse que los mejores resultados se obtuvieron en la Pasada 3 usando el proceso de la presente invención. En particular debe ser notado que el producto de la Pasada 1, usando un catalizador de alúmina-molibdeno-óxido de cobalto, tiene relativamente buenas características de envejecimiento pero un indeseable Poder Factor. El producto de la Pasada 2, usando un catalizador de sulfuro de níquel-tungstano, ha mostrado lo inverso de este, o sea un relativamente buen Poder Factor pero pobres características al envejecimiento. El producto de la Pasada 3, usando un catalizador de alúmina-óxido de hierro-óxido de molibdeno-óxido de cobalto tiene buenas propiedades en ambos aspectos, que fueron mejores que los mejores resultados que cualquiera de las dos Pasadas 1 o 2.

Ejemplo 2

La Pasada 3 del Ejemplo 1 fué repetida excepto que la extracción disolvente precedió a la hidrogenación. Una comparación de los productos de las secuencias y de la provisión son dados en la Tabla 2 siguiente:

	Provisión	:1) hidrogenación	:1) Extracción
		:2) Extracción	:2) Hidrogenación
:Viscosidad (grados Engler per 20 grados centígrados)	2.87	2.61	2.58
:Azufre (por cien en peso)	11.36	0.15	0.13
:Yodure No.	15.81	8.50	4.76
:Furfural No.	10.9	2.7	1.9
:SK-No.	17.0	1.0	0.8
:IP Análisis			
:Aromáticos por cien	20.0	11.5	10.0
:Parafinas por cien	51.0	52.0	52.0
:Naftenos por cien	29.0	36.5	38
:Prueba Envejecimiento (70 horas O ₂ a 120 grados centígrados)			
:Neutral No.		0.03	0.03
:Celer Unión		7	2
:Apariencia		claro poco ledo	opaco ledo



Las mejoras en la firmeza al envejecimiento por realización de la extracción después de la hidrogenación puede deducirse de la Tabla.

EJEMPLO 3

5 Un aceite de husos de base nafténica destilado teniendo una viscosidad de 2.95 grados Engler a 20 grados centígrados fué hidrogenado bajo las condiciones de operación y usando de el catalizador de la pasada 3 del Ejemplo 1. Fué entonces tratado con 2 por cien de ácido sulfúrico y finalmente con dos tratamientos con 2 por cien de greda usando gredas como en el Ejemplo 1.

Los datos de inspección en el producto se dan en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3

15	Viscosidad (grados Engler a 20 grados centígrados)	2.6
	Densidad (a 15 grados centígrados)	0.874
	Furfural No.	5.1
	SE - No.	2.5
	IEC: Envejecimiento (6 horas a 110 grados centígrados)	
	Neutral No.	0.29
	Lode por cien	0.09
	Peder Factor	0.7x10 ⁻³

NOTA

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 proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad de provisión de petroleos que comprende el pase de llevar en contacto la provisión a elevada temperatura en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrogenación resistente al azufre y caracterizado por que el catali-



zador comprende los óxidos de hierro y molibdeno seportados en óxido refractario.

2.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 1 en el que el catalizador contiene óxido de cebaltes.

3.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el óxido refractario es alúmina.

4.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador contiene de 4 a 20 per cien en peso de óxido de hierro, calculado como Fe_2O_3 y de 4 - 20 per cien en peso de óxido de molibdeno, calculado como MoO_3 .

5.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 4 en el que el catalizador contiene de 1 - 12 per cien en peso de óxido de cebaltes, calculado como CeO_2 .

6.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 5 en el que el catalizador contiene de 10 - 20 per cien en peso de óxido de hierro, 8 - 15 per cien en peso de óxido de molibdeno y 2 a 5 per cien en peso de óxido de cebaltes.

7.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 6 en el que el catalizador contiene de 14 - 15 per cien de óxido de hierro, 10 - 11 per cien de óxido de molibdeno y 3.3 - 3.7 per cien en peso de óxido de cebaltes.

8.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes



de la electricidad tal como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7 en el que la hidrogenación es efectuada a una temperatura de 250- 400 grados centígrados y a una presión de 5 - 150 kilogramos por centímetro cuadrado.

5 9.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 8 en el que la temperatura está por encima de los 340 grados centígrados pero por debajo de los 360 grados centígrados y la presión es de 30 - 90 kilogramos por centímetro cuadrado.

10 10.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que el proceso comprende un paso de extracción disolvente para reducir el contenido aromático.

15 11.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 10 en el que la extracción disolvente es efectuada después de la hidrogenación.

20 12.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 10 e 11 en el que, después de la hidrogenación y extracción disolvente, el producto es tratado con un sólido absorbente.

25 13.- Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad, tal como el reivindicado en 12 en el que el producto es tratado con ácido sulfúrico concentrado e eleum antes del tratamiento con el sólido absorbente.

14.- "Un proceso para la preparación de aceites aislantes de la electricidad".

277458



- 11 -

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

Barcelona, 11 de Mayo de 1962.

R. p. de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,

J. BONET DEL RIO
P. P.