



PATENTE DE INVENCION **287383**
por 20 años

por "Un método para activar un catalizador para la refinación hidrocatalítica de aceites lubricantes" - - - - -

a favor de THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en: Britannic House, Finsbury Circus, LONDON, E.C.2 (Gran Bretaña).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención objeto de la presente memoria descriptiva se refiere a la refinación hidrocatalítica de aceites lubricantes.

5 Es sabido que para reponer el ácido convencional y arcilla de los tratamientos usados como tratamientos finales en la producción de aceites lubricantes, aquellos han de haber sido previamente sometidos a lavado y/o extracción disolvente, per un ligero tratamiento hidrocatalítico, y un procedimiento particularmente efectivo para esto es el emplear un catalizador comprendiendo los óxidos de hierro y molibdeno, y, si 10 se desea, de cobalto, soportados en alúmina. A fin de obtener productos que tengan una máxima consistencia de color, es necesario activar el catalizador tratándolo a una temperatura



algún tanto más elevada que aquella requerida para el tratamiento de refinado mismo. Esto puede generalmente hacerse pasando el aceite a ser refinado mezclado con hidrógeno a través del catalizador a dicha más elevada temperatura durante un período de aproximadamente 48 horas.

No obstante, puede suceder que un aceite particular para ser refinado no sea el que convenga para ejecutar el tratamiento de activación y es por consiguiente conveniente tener disponible un método de activación del catalizador que sea independiente del aceite a ser refinado. La presente invención aporta tal método.

Según la invención, un catalizador para la refinación hidrocatalítica de aceites lubricantes y comprendiendo los óxidos de hierro y molibdeno y, si se desea, de cobalto, soportado en alúmina, es activado por contacto del catalizador a una temperatura de a lo menos 300 grados centígrados y en presencia de hidrógeno con desde 80 a 120 kilogramos de sulfuro de carbono por tonelada métrica de catalizador.

Preferiblemente, el sulfuro de carbono es llevado en contacto con el catalizador en un aceite portador que no debe activar al catalizador. Un aceite de bajo contenido de azufre es preferido, por ejemplo, uno con no más de 0,1 por cien de azufre.

El aceite portador no necesita ser un aceite lubricante, sin embargo es preferible una mediana o fuerte fracción del destilado de petróleo, por ejemplo, una teniendo un punto de ebullición inicial de a lo menos 250 grados centígrados. Un aceite portador conveniente es un aceite lubricante que sea incapaz de activar solo el catalizador, por ejemplo



plo un determinado aceite lubricante deseado para refinar después de la activación. En este último caso no se requiere alteración de la provisión cuando cesa y empieza el refinado.

5 Como se ha indicado antes se ha comprobado que una cantidad de sulfuro de carbono del orden de 80-120 kilogramos por tonelada métrica de catalizador es requerida para lograr una satisfactoria activación, teniendo el catalizador después de la activación un contenido de azufre del orden de 5-10 por cien en peso. La activación puede convenientemente efectuarse por adición de a lo menos 0.1 por cien en peso de sulfuro de carbono a un aceite que no active el catalizador y reciclado del aceite a través del catalizador con adición de sulfuro de carbono para mantener este contenido en la cantidad deseada para el contacto con el catalizador.

10

15 El límite superior del contenido de sulfuro de carbono convenientemente no debe ser superior que 10 por cien en peso, preferiblemente no superior que 5 por cien en peso.

La temperatura de activación debe, como se ha indicado ser a lo menos 300 grados centígrados. El límite superior puede determinarse por la indeseable sustancial deposición de carbono en el catalizador durante la activación, y puede convenientemente ser 400 grados centígrados. La duración de la activación será determinada por la proporción en que el sulfuro de carbono es pasado a través del catalizador, pero es preferiblemente a lo menos 24 horas. Otras condiciones de activación no son críticas y pueden variarse dentro de anchos límites. Puesto que la activación debe normalmente ser efectuada en el mismo reactor que se emplea para el tratamiento del aceite lubricante, se pueden escoger con-

20

25



diciones convenientes para el subsiguiente tratamiento hidrocatalítico.

5 Los catalizadores conocidos que pueden activarse por el procedimiento de la presente invención tienen preferentemente las siguientes composiciones:

Los catalizadores que no contienen óxido de cobalto pueden tener de 4 a 12 por cien en peso de óxido de molibdeno (MoO_3) y 6 a 20 por cien en peso de óxido de hierro (Fe_2O_3), siendo el resto alúmina.

10 Los catalizadores que contienen tres componentes hidrogenantes pueden tener de 3 a 20 por cien en peso de óxido de molibdeno (MoO_3), de 1 a 12 por cien en peso de óxido de cobalto (CoO) y 4 a 20 por cien en peso de óxido de hierro (Fe_2O_3), siendo el resto alúmina y la proporción por peso de óxido de molibdeno a óxido de cobalto siendo a lo menos 1.5 por 1.

15 Preferiblemente el contenido de óxido de hierro es de 10 a 20 por cien en peso, el contenido de óxido de molibdeno es de 10 a 20 por cien y la proporción por peso de óxido de molibdeno a óxido de cobalto es a lo menos 3 por 1. La composición preferida del catalizador por peso es como sigue:

Oxido de molibdeno (MoO_3)	10 a 11 por cien
Oxido de cobalto (CoO)	3,3 a 3,7 por cien
Oxido de hierro (Fe_2O_3)	14 a 15 por cien
Alúmina	el resto

25 Estos catalizadores pueden prepararse de la manera conocida empleando, preferiblemente, ya alúmina granular calcinada. Esta precalcinación puede efectuarse a temperaturas normales de calcinación de desde 450 a 650 grados centígrados, pero temperaturas más elevadas en exceso de 650 grados centígrados,



aunque no excediendo los 900 grados centígrados son preferidas para aumentar el diámetro del poro y el volumen total del poro de la alúmina. Esto tiene el efecto de facilitar la subsiguiente impregnación, particularmente aquella del compuesto de hierro.

La alúmina preferida es una derivada de un trihidrato de alúmina, particularmente de hidrargilita.

La alúmina debe primero de todo ser impregnada con una solución de nitrato férrico y la acidificación de esta solución favorece la impregnación. Esta acidificación es preferiblemente efectuada mediante ácido nítrico sobre pH en alrededor de 0. La impregnación debe ser efectuada por empapado de la alúmina con la solución de nitrato férrico o por remojo de la alúmina con la solución o por cualquier otro método equivalente.

La impregnación de la alúmina es seguida de secado a 110 grados centígrados, seguido de calcinación a 550 grados centígrados.

La alúmina, ya impregnada con el óxido de hierro Fe_2O_3 , es entonces impregnada con una solución de molibdato amónico. El empleo de una solución amoniacal de molibdato amónico es necesaria para facilitar la impregnación de esta sal y evitar su precipitación en contacto con la alúmina. Un secado a 110 grados centígrados y calcinación a 550 grados centígrados. Si se desea introducir cobalto en el catalizador, la impregnación con nitrato de cobalto debe efectuarse al final, siguiendo el secado y calcinación a 550 grados centígrados. Si se desea, la calcinación entre la impregnación con el molibdato amónico y con el nitrato de cobalto puede ser dispensada pero entonces



= 6 =

287383

se corre el riesgo de que sea poco homogénea y poco activa.

El refinado hidrocatalítico de aceites lubricantes puede efectuarse empleando el catalizador activado a una temperatura más baja que la temperatura de actuación dentro del orden de 150 a 340 grados centígrados, preferiblemente 250 a 320 grados centígrados.

La presión puede variar entre 5 atmosferas y 70 atmosferas, pero en la práctica uno debe emplear una presión correspondiendo a la presión de los gases de hidrógeno de los procesos que mejoran el catalizador los cuales pueden estar a 20-30 atmosferas. La proporción de hidrógeno es también variable pero baja, siendo de 5 a 150 volúmenes por volumen de aceite bajo condiciones normales. Una valuación es 25 volúmenes por volumen de aceite. La proporción de alimento puede variar de 0.5 a 6 volúmenes de aceite por volumen de catalizador por hora, los más altos valores siendole convenientes para aceites refinados disueltos.

La invención será ahora descrita con referencia al siguiente ejemplo.

E J E M P L O

Un catalizador teniendo la siguiente composición:

Oxido de hierro, Fe_2O_3	12,9 por cien
Oxido de molibdeno, MoO_3	9,9 por cien
Oxido de cobalto, CoO	2,8 por cien
Alúmina	el resto

fué sometido a los siguientes tratamientos:

(1) con un aceite puro teniendo las siguientes propiedades:



- 7 - 287383

	Densidad a 15 grados centígrados	0.880
	Inflamabilidad AFNR, grados centígrados	232
	Punto de fluidez, grados centígrados	- 18
	Acidez mg/KOH/g	0.0040
5	De-amulsionado, seco	30
	Colorante Saybolt	425
	Azufre total, tanto por cien en peso	0.15
	Sedimento de carbono tanto por cien en peso	0.0020
10	Viscosidad Engler a 50 grados centígrados	5.48
	Viscosidad cinemática centistokes	
	a 100 grados Fahrenheit	74.08
	a 122 " "	41.1
	a 210 " "	8.26
15	Indice de viscosidad	85.7

(2) con dicho aceite puro al cual se le ha añadido 3 por cien en peso de sulfuro de carbono.

(3) con un aceite Medio Oriente conocido para ser efectivo en la activación.

20 El tratamiento fué efectuado bajo las condiciones siguientes:

	Temperatura	350 grados centígrados
	Tiempo de velocidad	1 volumen/volumen/hora
	Presión	20 kilogramos/centímetro cuadrado
25	Proporción de fluido de hidrógeno	20 volumen/volumen/hora
	Tiempo	48 horas

Los catalizadores así tratados fueron empleados para refinar el mismo aceite Medio Oriente al mismo tiempo de velocidad, presión y proporción de hidrógeno pero a distintas



287383

tas temperaturas. Los resultados expuestos en la siguiente tabla:

T a b l a 1

Temperatura de hidrogenación	Propiedades del aceite hidrogenado	Catalizador activado con		
		Aceite puro	Aceite puro + 3 por cien CS ₂	20 NS Kuwait
225 grados centígrados	Indice de reversión	1.59	1.12	1.27
	ASTM color antes de la reversión	1.7	2.4	1.3
	ASTM color después de la reversión	2.1	2.65	1.45
	Aumento en densidad	0.41	0.17	0.105
250 grados centígrados	Indice de reversión	1.74	1.09	1.30
	ASTM color antes de la reversión	1.5	1.95	1.2
	ASTM color después de la reversión	1.9	2.1	1.35
	Aumento en densidad	0.375	0.0855	0.090
275 grados centígrados	Indice de reversión	1.32	1.11	1.42
	ASTM color antes de la reversión	1.5	1.7	1.15
	ASTM color después de la reversión	1.7	1.8	1.3
	Aumento en densidad	0.165	0.077	0.115



300 grados	Indice de reversión	1.37	1.13	1.95
centígrados	ASTM color antes de la reversión	1.45	1.7	1.25
	ASTM color después de la reversión	1.65	1.85	1.6
	Aumento en densidad	0.17	0.091	0.325

El índice de reversión aludido aquí es determinado de la manera siguiente.

El color del aceite es calculado como expresado por la absorción de luz empleando un fotocolorímetro Bonet-Maury a través de una pantalla Wratten Nº 7. La estabilidad es expresada por comparación del color de una muestra antes y después de envejecimiento artificial por 16 horas a 85 grados centígrados en presencia de aire. La relación entre la absorción de luz da el denominado "índice de reversión del aceite", una expresión de su estabilidad.

$$\text{Índice de Reversión} = \frac{\text{Absorción del aceite envejecido artificialmente}}{\text{Absorción del aceite puro}}$$

Se verá que el tratamiento con el aceite puro contiene do sulfuro de carbono fue tan efectivo para la activación como el tratamiento con aceite Medio Oriente.

NOTA

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

- 1.- Un método para activar un catalizador para la refie



287383

nación hidrocatalítica de aceites lubricantes que comprende los óxidos de hierro y molibdeno, y si se desea, de cobalto, soportado en alúmina, caracterizado por el hecho de que se coloca el catalizador, a una temperatura de a lo menos 300 grados centígrados y en la presencia de hidrógeno, en contacto con desde 80 a 120 kilogramos de sulfuro de carbono por tonelada métrica del catalizador.

2.º Un método, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que el sulfuro de carbono es llevado en contacto con el catalizador en un aceite portador que no activa el catalizador.

3.º Un método tal como el especificado en 2, caracterizado por el hecho de que el aceite portador tiene un contenido de azufre de no más que 0,1 por cien en peso.

4.º Un método tal como el especificado en 2 o 3, caracterizado por el hecho de que el sulfuro de carbono está presente en el aceite portador en una cantidad de desde 0,1 a 10 por cien en peso, y el aceite portador es reciclado a través del catalizador con sulfuro de carbono adicionado hasta la deseada cantidad necesaria para la activación.

5.º Un método tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la temperatura de la activación no es mayor que 400 grados centígrados.

6.º Un método tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el catalizador así activado es empleado para la refinación de aceite lubricante a una temperatura inferior a la de la activación dentro del orden



- 11 -

287383

de 150 a 340 grados centígrados, especialmente entre los 250 a 320 grados centígrados.

5 7.- Un método tal como el especificado en 6, caracteriza de por el hecho de que la activación y el refinado son efectuadas a una presión de desde 5 a 70 atmosferas, una proporción de hidrógeno de desde 5 a 150 volúmenes/volumen de aceite, y una proporción de aceite alimentado de desde 0.5 a 6.0 volumen/volumen de catalizador/hora.

10 8.- "Un método para activar un catalizador para la refinación hidrocatalítica de aceites lubricantes".

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

Barcelona, 8 de Abril de 1963.

P. p. de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED.