



1964

301581

PA.TENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "Un procedimiento de hidroacabado 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

Esta patente se refiere a un procedimiento para el hidroacabado de los aceites lubricantes.

En la producción de los aceites lubricantes, es necesario dar a los aceites un color y aspecto satisfactorios y una estabilidad al calor y al almacenamiento también satisfactoria. El tratamiento de acabado no debe producir ningún cambio substancial en la estructura molecular del aceite, en particular no debe haber un descenso apreciable de la viscosidad.

El tratamiento de acabado que ha sido empleado durante muchos años consiste en poner en contacto el aceite a elevada temperatura con arcilla activada o en la percolación del aceite a través de una capa de arcilla granular. Ambos trata-



301581

mientos tienen la desventaja de que implican el manejo de grandes cantidades de materia sólida, aún cuando se disponga de un derroche de arcilla esto es una desventaja adicional del procedimiento de contacto. Algunos lubricantes requieren
5 tratamiento ácido además del tratamiento con arcilla y en este caso el disponer de alquitrán ácido es otro embarazo.

Los procedimientos de reformación catalítica han hecho aprovechables grandes cantidades de gases ricos en hidrógeno rindiendo económicamente atractivos los métodos de refina-
10 ción por medio de hidrógeno, y el empleo de un ligero tratamiento de hidrógeno como una alternativa para el tratamiento ácido o con arcilla está siendo adoptado en escalas incrementadas. El procedimiento es denominado de hidroacabado.

Un catalizador corrientemente empleado en el procedimiento de hidroacabado comprende los óxidos de cobalto y de
15 molibdeno incorporados con un soporte de alúmina activada. Este catalizador es capaz de dar el color deseado, pero no dá siempre una estabilidad suficiente y esta dificultad es más aparente en el caso de aceites que no han sido refina-
20 dos disueltos y que generalmente necesitan ser tratados con ácido sulfúrico y arcilla. Para este tratamiento de aceites, es ventajoso emplear un catalizador que contenga óxido de hierro adicionado a los óxidos de molibdeno y, si se desea, cobalto. Tal catalizador y su empleo para el hidroacabado
25 son ya conocidos por aquellos procedimientos para el refinado de un aceite lubricante para producir un aceite de mejor estabilidad, que comprenden el contacto del aceite en presencia de hidrógeno y a una temperatura inferior a 340 grados centígrados con un catalizador que ha sido preparado por



un procedimiento que comprende primero la impregnación del soporte catalítico consistiendo de alúmina activada. Habiendo sido dicha alúmina previamente calcinada con una solución no alcalina de nitrato férrico secado y calcinado, impregnando entonces el soporte con una solución amoniacal de molibdato amónico y con una solución de nitrato de cobalto, y luego secado y calcinado.

Se ha comprobado ahora que resulta mejor con respecto a la estabilidad de color del aceite que se obtenga empleando un catalizador que comprenda los óxidos de hierro de cobalto y de molibdeno incorporados con un soporte preparado por calcinación de una alúmina que consiste de trihidrato de alúmina a una temperatura en exceso de 650 grados centígrados pero que no exceda de los 900 grados centígrados.

Según la presente patente, un procedimiento de hidroacabado para la producción de aceites lubricantes de mejor color y estabilidad a la oxidación comprende el tratamiento de los aceites con hidrógeno a elevada temperatura y presión en presencia de un catalizador que comprende los óxidos de hierro, de cobalto y de molibdeno incorporados con un soporte preparado por calcinación de una alúmina que, consiste de trihidrato de alúmina a una temperatura en exceso de 650 grados centígrados pero no excediendo de los 900 grados centígrados de modo que el diámetro del poro y el volumen total del poro de la alúmina sea aumentado. La temperatura preferida de calcinación está en la región de 800 grados centígrados.

El trihidrato de alúmina preferido es la hidrargilita.

Cuando los aceites lubricantes que se tratan contienen



23

- 4 -

301581

una apreciable cantidad de azufre, es deseable operar a suficiente baja temperatura para evitar una indebida reducción de la viscosidad del aceite. Las temperaturas en el orden de 150 a 340 grados centígrados han sido establecidas como convenientes para tales aceites que contienen azufre, de preferencia las de 250 a 320 grados centígrados.

La presión puede variar entre 5 atmosferas y 80 atmosferas pero en la práctica se empleará una presión que corresponda a la presión de los gases ricos en hidrógeno del proceso de reformación catalítica la cual puede ser de 20 a 30 atmosferas. La proporción de hidrógeno alimentado es también variable pero menos, siendo de 5 a 150 volúmenes por volumen de aceite bajo condiciones normales. Un valor preferido está en la región de 23 volúmenes por volumen de aceite. La proporción alimentada de aceite puede variar de 0.5 a 6 volúmenes de aceite por volumen de catalizador por hora. Los valores más elevados siendo convenientes para los aceites refinados disueltos.

En todos los casos el catalizador según la presente patente puede ser sulfurado antes de usarse.

Se ha comprobado que un soporte de alúmina precalcificada de acuerdo con la presente patente es particularmente efectivo cuando se emplea como soporte de los óxidos de cobalto de molibdeno y de hierro. Un catalizador conteniendo los tres óxidos es particularmente conveniente para tratar aceites lubricantes, tales como aquellos que no han sido refinados, disueltos, los cuales, si son tratados con un catalizador que contenga los óxidos de cobalto y de molibdeno solamente, no son lo suficientemente estables al color. Una de las dificultades



tades en la preparaci3n de un catalizador los 3xidos de co-
balto, de molibdeno y de hierro est3 en poder efectuar ade-
cuadamente la impregnaci3n del soporte con la soluci3n de la
sal de hierro de la cual el 3xido de hierro ha de derivarse,
5 y ha sido comprobado que un hidrato de al3mina que ha sido
calcinado entre los 650 y 900 grados cent3grados es muy con-
veniente a este respecto. La calcinaci3n de la al3mina a tem-
peratura por encima de los 900 grados cent3grados resulta dar
al3minas de progresivamente peores caracter3sticas f3sicas
10 de tal modo que resultan inaceptables para usarse como sopor-
tes catalizadores.

Un soporte de al3mina precalcinaada de acuerdo con la
presente patente es particularmente conveniente para ser em-
pleado en la preparaci3n de catalizadores que comprendan los
15 3xidos de hierro, de cobalto y de molibdeno en que la raz3n
en peso del 3xido de molibdeno, MoO_2 , al 3xido de cobalto,
 CoO , es a lo menos 1.5 : 1, de preferencia a lo menos 3 : 1,
y en que el contenido de 3xido de hierro, Fe_2O_3 , est3 en el
orden de 10 a 20 por cien en peso. De preferencia el conte-
20 nido de 3xido de molibdeno es a lo menos de 10 por en cien
en peso. La composici3n preferida del catalizador en peso es
como sigue:

- Oxido de Molibdeno, MoO_3 : 10-11 por cien
- Oxido de cobalto, CoO : 3,3-3,7 por cien
- 25 Oxido de hierro, Fe_2O_3 : 14-15 por cien

Una al3mina t3pica conveniente para usarse de acuerdo
con la presente patente tiene poros de aproximadamente 30
angstroms, su superficie activa es de 250 metros cuadrados
por gramme y el volumen de los poros de 35 metros c3blicos
por 100 grammes.



En la preparación de un catalizador que comprende los óxidos de hierro, de cobalto y de molibdeno, la alúmina pre-calcinada es primero impregnada con una solución de nitrato férrico y la acidificación de esta solución favorece la impreg-
5 nación. Esta acidificación es de preferencia efectuada por medio de ácido nítrico de un pH en la región de 0. La impregnación es de preferencia efectuada por embebido en la alúmina de la solución de nitrato férrico o remojando la alúmina con la solución o por cualquiera otro método similar.

10 La impregnación de la alúmina es seguida de secado a 110 grados centígrados, y luego de una calcinación a 550 grados centígrados.

La alúmina impregnada con el óxido de hierro, Fe_2O_3 , es entonces impregnada con una solución de molibdato amónico.

15 El empleo de una solución amoniacal de molibdato amónico es necesario para facilitar la impregnación de esta sal para evitar su precipitación en el contacto con la alúmina. La impregnación con nitrato de cobalto es entonces efectuada, seguida de secado y finalmente calcinación de 550 a 600 grados centí-
20 grados. Si se desea, la calcinación entre la impregnación con el molibdato amónico y con el nitrato de cobalto puede ser dispensada pero el catalizador entonces corre el riesgo de ser poco homogéneo y poco activo.

25 Con el fin de desarrollar la máxima actividad del catalizador, es ventajoso someterlo a un preliminar tratamiento de activación que es conveniente efectuarlo en el reactor de hidrogenación en el cual ha de ser usado.

Este tratamiento de activación puede ser efectuado pasando a través del catalizador un aceite lubricante mineral,



23 J

- 7 -

301581

de preferencia de baja viscosidad y refinado sin estar disuelto, bajo una presión de hidrógeno y a una temperatura de 300 grados centígrados o cerca durante un período de tiempo de a lo menos 24 horas. Las condiciones satisfactorias serán, por ejemplo:

5	Temperatura	:	325 grados centígrados
	Espacio de velocidad de aceite por volumen de catalizador	:	1 volumen por volumen por hora
10	Presión	:	20 atmosferas
	Proporción de hidrógeno alimentado	:	20 volumen por volumen de aceite por hora
	Duración	:	48 horas.

Mientras que la temperatura de a lo menos 300 grados centígrados es una condición crítica, las otras condiciones pueden variar dentro amplios límites.

Los mejores resultados que pueden ser obtenidos operando de acuerdo con la presente patente son ilustrados por los experimentos siguientes.

20 Un aceite no disuelto derivado de Kuwait crudo fué tratado, las propiedades del aceite eran las que en la tabla 1 que sigue se dan:

T A B L A 1

Propiedades	
Densidad	0.914
25 Viscosidad Engler a 50 grados centígrados	2.35
Viscosidad cinemática a 38 grados centígrados	24.9
Viscosidad cinemática a 50 grados centígrados	15.2

301531



	Viscosidad cinemática a 99 grados centígrados	4.08
	Indice de viscosidad	46.1
	Rambotton tanto por cien en peso	0.09
5	Punto de inflamación grados centígrados	198
	Punto de congelación grados centígrados	-24
	Acidez mg. KOH/g	0,231
	Color	2 $\frac{1}{2}$

10 El aceite fué tratado bajo las condiciones usuales empleando varios catalizadores teniendo como base alúmina hidrargilita trihidratada. La composición química de este catalizador es la de la siguiente tabla 2, el balance de la composición en cada caso siendo la alúmina.

T A B L A 2

Catalizador	MoO ₃	CoO	Fe ₂ O ₃
A	10	3.5	0
B	10	3.5	10
C	10	3.5	15

15 En cada caso el aceite particular fué tratado sobre dos catalizadores de la misma composición química, habiendo sido la base en el primer caso calcinada a 450 grados centígrados y en el otro caso habiéndolo sido a 800 grados centígrados. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:



2364

301581

CATALIZADOR A (800 grados centígrados)

Propiedades	Temperatura de operación grados centígrados						Temperatura óptima	Propiedad óptima
	350	325	300	275	250	225		
Color A.S. T.M.	2-	1½-	1½-	1½-	1½-	1½-		
Densidad de color	0.57	0.47	0.37	0.34	0.36	0.38	290	0.33
Densidad de color incrementada	0.45	0.36	0.27	0.17	0.25	0.60	260	0.12

CATALIZADOR A (450 grados centígrados)

Propiedades	Temperatura de operación grados centígrados						Temperatura óptima	Propiedad óptima
	350	325	300	275	250	225		
Color A.S.T.M.	2-	1½-	1½-	1½-	1½-	1½-		
Densidad de color	0.65	0.52	0.33	0.29	0.33	0.35	275	0.29
Densidad de color incrementada	0.53	0.44	0.34	0.36	0.47	0.58	289	0.31



197

301581

CATALIZADOR B (800 grados centígrados).

Propiedades	Temperatura de operación grados centígrados						Temperatura óptima	Propiedad óptima
	350	325	300	275	250	225		
Color A.S.T.M.	2-	1 $\frac{1}{2}$ *	1 $\frac{1}{2}$ *	1 $\frac{1}{2}$ *	1 $\frac{1}{2}$ *	1 $\frac{1}{2}$ *		
Densidad de color	0.65	0.50	0.36	0.35	0.38	0.41	295	0.33
Densidad de color incrementada	0.39	0.29	0.19	0.10	0.15	0.25	270	0.07

CATALIZADOR B (450 grados centígrados)

Propiedades	Temperatura de operación grados centígrados						Temperatura óptima	Propiedad óptima
	350	325	300	275	250	225		
Color A.S.T.M.	2-	2-	1 $\frac{1}{2}$ *	1 $\frac{1}{2}$ *	1 $\frac{1}{2}$ *	1 $\frac{1}{2}$ *		
Densidad de color	0.75	0.57	0.40	0.38	0.40	0.52	275	0.38
Densidad de color incrementada	0.51	0.36	0.22	0.18	0.22	0.27	288	0.16



301581

CATALIZADOR C (800 grados centígrados)

Propiedades	Temperatura de operación grados centígrados						Temperatura óptima	Propiedad óptima
	350	325	300	275	250	225		
Color A.S.T.M.	2-	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$		
Densidad de color	0.60	0.50	0.39	0.37	0.41	0.45	290	0.35
Densidad de color incrementada	0.37	0.29	0.21	0.13	0.12	0.15	265	0.10

CATALIZADOR C (450 grados centígrados)

Propiedades	Temperatura de operación grados centígrados						Temperatura óptima	Propiedad óptima
	350	325	300	275	250	225		
Color A.S.T.M.	2-	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$		
Densidad de color	0.65	0.55	0.38	0.37	0.38	0.49	275	0.37
Densidad de color incrementada	0.47	0.32	0.18	0.12	0.14	0.15	287	0.12



Se verá que en cada uno de los casos se obtuvieron mejores resultados con respecto a la estabilidad de color del aceite empleando el catalizador cuya base había sido calcinada a 800 grados centígrados.

5 El color del aceite es expresado por la referencia denominada "densidad de color". El aceite puede ser vendido a un especificado color maximum, que es fijado como el objetivo del tratamiento de acabado, y la "densidad de color" es una medida comparativa del color del aceite con referencia
10 a esta especificación. La muestra de la que se desea medir el color es colocado en un colorímetro comparativo del tipo Duborq teniendo muestras opuestas un color que corresponde a la máxima especificación comercial.

15 La "densidad de color" es expresada por la razón de las alturas de aceite que se dan en igual absorción. Un colorímetro fotoeléctrico es empleado para leer directamente la densidad de color.

20 La estabilidad de color es expresada por "densidad de color incrementada", la cual es medida por la diferencia entre la densidad de color del aceite antes y después de efectuar una prueba de envejecimiento bajo condiciones usuales. El método de envejecimiento es como sigue:

25 10 centímetros cúbicos del aceite son colocados en un cilindro de dimensiones definidas idéntico al requerido por la prueba de envejecimiento del British Air Ministry, Method IP.48. El tubo es cerrado por una pieza de algodón de manera de proteger la muestra del polvo. Es entonces colocado en un baño mantenido a 85 grados centígrados y es dejado durante 16 horas. Después de este tiempo, el cilindro es apartado del



baño y enfriado. La densidad de color del aceite envejecido es determinada como para el aceite nuevo por medio del calibrado colorímetro, fotoeléctrico.

N O T A

5 Por la patente de introducción a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la explotación exclusiva de:

10 1.- Un procedimiento de hidroacabado de los aceites lubricantes, para mejorar el color y la estabilidad a la oxidación, caracterizado por el hecho de que comprende el tratamiento de los aceites con hidrógeno a elevada temperatura y presión en presencia de un catalizador que comprende los óxidos de hierro, de cobalto y de molibdeno incorporados con un soporte preparado por calcinación de una alúmina que consiste de trihidrato de alúmina a una temperatura
15 en exceso de 650 grados centígrados pero no excediendo de los 900 grados centígrados de manera que el diámetro de los poros y el volumen total de los poros de la alúmina sean aumentados.

20 2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la alúmina es calcinada a una temperatura en la región de 800 grados centígrados.

3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el trihidrato de alúmina es la hidrargilita.

25 4.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que la temperatura de operación está comprendida en el orden de 150 a 340 grados centígrados, de preferencia de 250 a 320 grados centígrados.

5.- Un procedimiento, tal como el especificado en una



23

301581

cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la presión está comprendida en el orden de 5 a 80 atmosferas, de preferencia de 20 a 30 atmosferas.

5 6.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el hidrógeno alimentado lo es en la proporción comprendida en el orden de 5 a 150 volúmenes por volumen de aceite.

10 7.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el aceite alimentado lo es en la proporción comprendida en el orden de 0.5 a 6 volúmenes de aceite por volumen de catalizador por hora.

15 8.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la razón en peso del óxido de molibdeno al óxido de cobalto es a lo menos 1.5: 1, de preferencia a lo menos 3 : 1, y el contenido de óxido de hierro está en el orden de 10 a 20 por cien en peso.

20 9.- Un procedimiento, tal como el especificado en 8, caracterizado por el hecho de que el contenido de óxido de molibdeno es a lo menos de 10 por cien en peso.

25 10.- Un procedimiento, tal como el especificado en 9, caracterizado por el hecho de que la composición del catalizador en peso es de 10 a 11 por cien de óxido de molibdeno, 3,3 a 3,7 por cien de óxido de cobalto y 14 a 15 por cien de óxido de hierro.

11.- "Un procedimiento de hidroacabado de aceites lubricantes".



23
301581

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

Barcelona, 23 de Junio de 1964.

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

J. BONET DEL RIO
P. R.