



535377

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento para la producción 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 invención se refiere a la producción de aceites lubricantes empleando un catalizador en la fase de desparafinado.

5 Las especificaciones completas de las solicitudes de patentes números 10028/64 y 26945/64 del Reino Unido similares, describen y reivindican un proceso para la conversión catalítica de hidrocarburos que comprende la puesta en contacto de los hidrocarburos a elevada temperatura y presión y en presencia de hidrógeno con un catalizador que comprende una mordenita
10 cristalina que tiene aberturas porosas de a lo menos 5 Å de diámetro y un componente hidrogenante elegido de los metales, u óxidos de los mismos, de los Grupos VI o VIII de la Tabla Periódica. El procedimiento está establecido para ser conveniente



en particular para el cracking selectivo de hidrocarburos ce-
rosos y para ser aplicable al desparafinado de las fracciones
de aceite lubricante.

5 Investigaciones ulteriores han establecido ahora la cla-
se de material de carga de aceite lubricante que puede ser
tratado y los tipos de hidrocarburos parafínicos que son con-
vertidos y han determinado también el camino por el cual el
acabado de los aceites lubricantes puede obtenerse.

10 Según la presente invención un procedimiento para la
producción de aceites lubricantes comprende la puesta en con-
tacto de una fracción de aceite lubricante destilada que hier-
ve en el orden de 350 a 590°C, a elevada temperatura y presión
y en presencia de hidrógeno con un catalizador que comprende
15 un componente hidrogenante del Grupo VI o VIII incorporado con
una mordenita cristalina descationizada y recuperación de una
fracción que hierve en el orden de 350 a 590°C teniendo un ba-
jo contenido de cera parafínica.

20 En el presente los aceites lubricantes son desparafinados
por enfriamiento en presencia de un disolvente tal como metile-
tilcetona y es un proceso relativamente costoso mayormente a
causa de la cantidad de disolvente que ha de hacerse circular.
Un proceso de desparafinado catalítico es así idóneo por ser
barato particularmente cuando los aceites lubricantes tratados
son de ceras crudas. Algunos aceites lubricantes son también
25 tratados con un disolvente selectivo para aromáticos tal como
furfural, estos siendo generalmente conocidos como disolventes
de grados refinados y estando usualmente en el orden de ebu-
llición de los 400-590°C. Los aceites que hierven entre 350-



400°C., usualmente conocidos como aceites para husos, pueden o no pueden ser refinados por disolvente. Ellos pueden necesitar tener muy bajos puntos de fluidez que son dificultosos y costosos de obtener por desparafinado disolvente a causa de las bajas temperaturas que se requieren en los procesos de desparafinado disolvente.

A los aceites lubricantes generalmente se les dá un tratamiento de acabado para mejorar el color y la estabilidad del color. Este tratamiento de acabado puede implicar el contacto con un ácido tal como ácido sulfúrico, o con arcilla o bauxita pero es ahora generalmente un ligero tratamiento hidrocatalítico conocido como hidroacabado. Se ha comprobado que el proceso de desparafinado catalítico de la presente invención aporta mejorar en el color y en la estabilidad del color, de manera que puede ser posible suprimir la fase de acabado por completo.

Se comprende que los aceites que hierven en el orden de 350-590°C aún cuando descritos como aceites lubricantes muchas veces tienen usos como aceites transformadores, aceites refrigeradores, aceites de corte, aceites de pulverización, entre otros usos, los cuales no son estrictamente usados como lubricantes. El término "aceite lubricante" como se usa en la presente especificación comprende los aceites convenientes para tal uso especial.

Con vistas a lo establecido anteriormente la presente invención comprende, entre sus incorporaciones específicas,

(a) un procedimiento para la producción de aceites lubricantes que comprende la puesta en contacto de una fracción de aceite lubricante destilada que hierve en el orden de 350-450°C



y que tiene un punto de fluidez de 60 a 110° F a elevada temperatura y presión y en presencia de hidrógeno con un catalizador como el descrito antes y recuperación de un producto que hierve dentro del orden de 350-450° C. que tiene un punto de fluidez de desde 0 a -60° F. Esta fase puede ser la única fase del proceso dando un acabado del aceite lubricante en una sola fase.

(b) un procedimiento para la producción de aceites lubricantes que comprende el sometimiento de una fracción de aceite lubricante destilado que hierve en el orden de 350-590° C y que tiene un punto de fluidez de 60 a 120° F a un tratamiento de desparafinado catalítico a elevada temperatura y presión y en presencia de hidrógeno con un catalizador como el descrito antes y también a una extracción disolvente para la separación de aromáticos, siendo dichos tratamientos en cualquiera de los dos órdenes, y recuperación de un producto que hierve dentro del orden de 350-590° C. teniendo un punto de fluidez de desde +20 a -60° F. Estas dos fases pueden ser una sola fase del procedimiento dando un lubricante acabado sin una fase convencional de acabado con ácido, arcilla o bauxita, o una fase convencional de hidroacabado.

Aún cuando como antes se ha establecido las fases de desparafinado catalítico y de extracción disolvente pueden darse no importa el orden es preferible efectuar primero la fase de desparafinado catalítico.

Las condiciones convenientes del proceso de desparafinado catalítico comprende una temperatura dentro del orden de 450-950° F una presión dentro del orden de 6.81-204.4 atmósferas, un tiempo de velocidad entre 0.1-20.0 v/v/hr. y una proporción de gas de 500-30.000 SCF de hidrógeno por Barrel.



Las preferidas condiciones del desparafinado catalítico son:

Temperatura	500 - 800°F
Tiempo de velocidad	0.1 - 4.0
Presión	500 - 1500
5 Proporción de gas	5000 - 15000

La extracción disolvente para los aromáticos puede ser una cualquiera que use un disolvente conocido por ejemplo SO_2 /benzol o de preferencia furfural. Las condiciones empleadas para la extracción pueden elegirse de los órdenes siguientes:

10 Proporción por volumen disolvente : aceite	0.5 - 5:1
Temperatura superior de la columna	300°F máximo
Temperatura inferior de la columna	100 - 250°F

Los aceites lubricantes tratados de acuerdo con la presente invención son aquellos que contienen predominantemente ceras cristalinas o parafínicas. El término "ceras parafínicas" se refiere a aquellos hidrocarburos cerosos que tienen una larga cadena recta como parte de su estructura, por ejemplo particularmente las n-parafinas mismas pero también a hidrocarburos de cadena muy ligeramente ramificada, y los hidrocarburos cíclicos que tienen una cadena lateral alquilo sin ramificar.

El procedimiento según la invención opera selectivamente para descomponer las ceras parafínicas a materiales que hierven más bajo que son fácilmente separables del resto del material aceite lubricante, el cual permanece substancialmente sin afectar. La descomposición selectiva de los hidrocarburos cerosos parafínicos es debida a la naturaleza del catalizador a base de mordenita el cual promueve el ataque selectivo de estos hidrocarburos pero no el de otros hidrocarburos presentes en el material de carga.

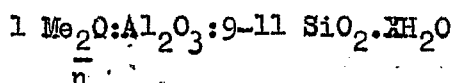
El producto aceite lubricante obtenido es estabilizado para se-



parar el producto descompuesto, el cual consiste en mayor cantidad de parafinas C₃ y C₄, las cuales son valorables para emplear en LPG y como materiales de carga petroquímicos. Hay una pequeña cantidad de hidrocarburos C₅-C₇ producida, pero es un hecho particular del catalizador de la presente invención que es no dar grandes cantidades de hidrocarburos C₅ de la gasolina y destilados medios que hierven en el orden de éstas y no ser un catalizador de hidrocraqueado como generalmente se entiende.

El término "mordenita descationizada" significa una mordenita que tiene una deficiencia de cationes metal. Una alternativa del término en la técnica es la mordenita hidrógeno, ya que se supone que cuando los cationes metal son separados ellos son reemplazados por iones hidrógeno. No obstante, ya que no es posible detectar la presencia de iones hidrógeno en las zeolitas la estructura precisa permanece dudosa. Una deficiencia catión puede, por otra parte, ser fácilmente medida por análisis de los elementos metal presentes en la zeolita.

Natural o recién preparada la mordenita sintética tiene la fórmula:



donde Me es un cation metal, n es la valencia del catión y X es variable entre nada y 7 dependiendo de la historia térmica de la muestra. Me es generalmente sodio y una forma común de descationización de la mordenita sodio está basada en el cambio con cationes amonio. La forma amonio es entonces calentada para expulsar el amoniaco, permitiendo después la forma hidrógeno o mordenita descationizada. Es posible que algunos iones hidrógeno sean también expulsados produciendo lugares libres en la retícula del cristal de la mor-



denita, pero esto no está todavía claro. Según el segundo método la mordenita puede ser tratada con un ácido mineral, por ejemplo ácido clorhídrico o sulfúrico, en orden directamente para descationizar la mordenita. Puede emplearse también una combinación de tratamiento ácido y amonio.

De preferencia la mordenita descationizada empleada en la presente invención tiene una proporción sílice:alúmina más elevada que la normal de a lo menos 14:1, de preferencia a lo menos 16:1. Un límite prácticamente superior es 25:1. Se ha comprobado que ciertos tratamientos de descationización separan el aluminio así como los cationes metal previstos y deseablemente por esto las mordenitas empleadas en la presente invención, se obtienen por tratamiento de una mordenita que contiene catión metal, particularmente la mordenita sodio, con un ácido potente, por ejemplo ácido sulfúrico o clorhídrico, de desde 5-50% en peso de potencia y de preferencia de 10 a 20% en peso de potencia. Un solo tratamiento o dos o más sucesivos tratamientos pueden darse con ácidos de la potencia antes establecida.

La temperatura y el tiempo del tratamiento ácido no son críticos y un método conveniente de tratamiento es tratar la mordenita con ácido bajo reflujo durante un periodo de 2-12 horas.

En la mordenita descationizada el catión metal residual contenido, por ejemplo el catión sodio en contacto, debe ser menor que el 2% en peso de la mordenita y de preferencia menor que 0.5% en peso de la mordenita.

Debe ponerse en énfasis que las mordenitas con elevadas proporciones sobre lo normal de sílice:alúmina retienen la estructura cristalina de la mordenita y no son significativamente alteradas en términos físicamente enérgicos, la estabilidad o cristalinidad.

335377



El compuesto hidrogenante es de preferencia un metal del grupo platino, particularmente platino o paladio, y es de preferencia adicionado por cambio de iones. De preferencia la mordenita descationizada se le dá un ulterior ligero tratamiento ácido o es tratada con una solución que contiene iones amonio antes de que el componente hidrogenante es adicionado. Esto ayuda a separar cualquier iones de sodio residuales no apartados por la descationización principal y mejora el proceder de cambio de iones en la carga de la mordenita. La cantidad del metal grupo platino está de preferencia dentro del orden de 0.01 a 10% en peso, en particular 0.1 a 5% en peso. No obstante, los metales del grupo del hierro, en particular el níquel, también dan buenos resultados y ellos pueden ser usados en cantidades similares a los metales del grupo platino. Mezclas de ciertos metales de los Grupos VI y VIII y compuestos pueden también ser usados, por ejemplo el cobalto y molibdeno.

El catalizador es de preferencia calcinado antes de ser empleado para separar cualquier agua y para eliminar cualquier ligante unido al componente de hidrogenación. Es posible que la calcinación pueda también separar iones de hidrógeno si están presentes.

La invención es ilustrada por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

Un catalizador mordenita hidrógeno-platino fué preparado como sigue:

200 gr. de mordenita sodio fueron refluídos durante 4 horas en una solución de 160 gr. de ácido sulfúrico concentrado en 640 ml. de agua. La mordenita tratada con ácido fué filtrada y lavada con



agua desionizada, por sucesivas suspensiones y filtrajes hasta que el filtrado estuvo libre de sulfato.

150 gr. de mordenita hidrógeno fueron refluídos durante 4 horas con 630 ml. de una solución al 15% de cloruro amónico.

5 La mordenita fué luego filtrada y lavada del cloruro libre.

Los 130 gr. de esta mordenita fueron luego suspendidos en 150 ml. de agua y se adicionó una solución de 1,3 gr. de cloruro de platino tetramino en 150 ml. de agua. La adición se efectuó durante cerca 5 horas. La mordenita fué filtrada, lavada del cloruro libre, secada y se formaron gránulos de malla 8 a 16.

10

Los gránulos fueron calcinados en un reactor haciendo pasar aire a través del lecho del catalizador. La proporción de aire empleado fué 2 l. de aire por ml. de catalizador. La temperatura del lecho del catalizador fué elevada a 500°C durante 15 horas y fué mantenido a esta temperatura durante 3 horas más.

15

El catalizador terminado tenía el análisis siguiente:

Platino	% en peso	0.52
Aluminio	% en peso	4.70
Silicio	% en peso	39.4
Sodio	% en peso	0.12
20 Proporción $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$		16.2:1
Area de superficie	$\text{m}^2/\text{gr.}$	429
volumen del poro	$\text{m}^3/\text{gr.}$	0.22

25 Una fracción de aceite lubricante teniendo un punto de ebullición del orden de 360° a 468°C, teniendo una viscosidad de 63 Redwood I segundos a 140°F y un índice de viscosidad de 85 fué desparafinado catalíticamente empleando el catalizador anteriormente dado y por extracción disolvente con furfural. Dos pasadas fueron efectuadas cuya secuencia fué (a) desparafinaje cata-

335377 19



lítico y luego extracción con furfural y (b) extracción con furfural y luego desparafinaje catalítico.

Las condiciones del proceso para las dos pasadas fueron

		(a)	(b)
5	Desparafinaje catalítico		
	Temperatura °F	725	700
	Presión atmósferas	68.1	68.1
	Tiempo de velocidad v/v/hr.	1.0	2.0
	Proporción gas H ₂ SCE/B	10.000	10.000
10	Extracción con furfural		
	Temperatura superior de la columna °F		225
	Temperatura inferior de la columna °F		130
	Proporción por volumen de Furfural/aceite		2:1

15 Los productos fueron desprovistos de electrones a 150° bajo nitrógeno para separar los hidrocarburos elevados. Los datos de inspección en el material de carga y productos se dan en la Tabla 1 que sigue y comparados con un aceite preparado por el camino convencional de desparafinaje disolvente con MEK/tolueno seguido por extracción furfural.



TABLA 1

	Material de carga	Pasada (a)	Pasada (b)	Aceite conven- cional
Punto de fluidez °F	85	20	-5	5
Viscosidad-Redwood I segundos a 140°F	63	63	73	64
Índice de viscosidad	85	98	78	98
Contenido en cera % en peso	14.7	6.6	1.0	2.1
Punto de fusión de la cera °F	117	77	92	80
Color ASTM	-	11.0	-	3.5
Aumento de densidad del color	-	0.17	-	-
Reversión No.	-	1.46	-	-
Contenido de azufre % en peso	2.17	0.84	-	0.92
Gravedad específica a 60°F/60°F	0.8766	0.8740	0.8874	0.8773
Producción en destilados de material de carga % en peso	-	53.5	49.5	53.7

Puede verse que el producto de la pasada (a) fué obtenido con una producción similar a la de aceite producido convencionalmente y tenía la misma viscosidad e índice de viscosidad. El color ASTM fué mejor y mientras que el aceite convencional requiere un tratamiento de acabado, el aceite de la pasada (a) no lo requiere. El producto de la pasada (a) tiene un más bien elevado punto de fluidez pero éste puede ser disminuído por un ligero aumento de la se-

335377

19



- 12 -

veridad de la fase de desparafinaje catalítico.

El aceite de la pasada (b) tiene el punto de fluidez más bajo de los tres aceites y aunque el índice de viscosidad es inferior y la viscosidad elevada éstas pueden ser ajustados por
5 ulterior tratamiento ligero con furfural, o empleando un tratamiento con furfural más severo en el caso primero. Las condiciones requeridas en el proceso de desparafinaje catalítico para tratar el aceite extraído con furfural son más suaves que las condiciones requeridas el desparafinaje antes de la extracción furfural, y ésto
10 es la principal ventaja de la consecuencia de la pasada (b).

EJEMPLO 2

Un destilado de cera teniendo un punto de ebullición del orden de 320° a 540°C. y una viscosidad Rewood I a 140°F de 139,1 fué desparafinado catalíticamente sobre el catalizador mordenita hidrógeno-platino descrito en el Ejemplo I.
15

Las condiciones empleadas en el proceso fueron:

Temperatura	°F	750
Presión	atmósferas	68,1
Tiempo de velocidad del líquido por hora	v/v/hr.	0.8
20 Proporción de gas H ₂	SCF/B	10.000
Horas en corriente		172 a 400

El producto fué despojado de electrones con nitrógeno luego fué tratado con disolvente furfural en extracción disolvente en una columna Scheibel con seis etapas teóricamente.
25

Las condiciones empleadas para la extracción fueron:

Proporción de disolvente a aceite	100 % en volumen
Temperatura superior de la columna	110°C
Temperatura inferior de la columna	66°C.



Los datos de inspección del nuevo destilado de cera del aceite desparafinado y del aceite acabado se dan en la Tabla 2.

TABLA 2

	Destilado de cera	Aceite desparafinado	Aceite acabado
Viscosidad cinemática Red I a 140°F	139.1	230	159
Índice de viscosidad	-	29	71
Punto de fluidez °F	105	5	15
Contenido de cera % en peso	15.5	1.5	3.9
Punto de fusión de la cera °F	127	-	90
Gravedad específica 60°F/60°F	-	0.9497	0.9080
140°F/60°F	0.8959	-	-
Color ASTM	-	-	12.5
Producción % en peso de destilado	-	77.6	51.7

EJEMPLO 3

Un destilado de cera Kuwait teniendo un punto de ebullición del orden de 370° a 439° y una viscosidad Redwood a 140°F de 50.5 fué desparafinado catalíticamente sobre el catalizador mordenita hidrógeno-platino descrito en el

5 Ejemplo 1.

Las condiciones empleadas en el procedimiento fueron:

Temperatura °F	700
Presión atmósferas	68.1
Tiempo de velocidad v/v/hr.	1.0
10 Proporción de gas H ₂ SCE/B	10.000
Horas en corriente	200



El producto fué estabilizado por despojo de electrones con nitrógeno a 150°C.

Los datos de inspección en el material de carga y el producto estabilizado se dan en la Tabla 3 siguiente

TABLA 3

	Material de carga	Producto
Punto de fluidez °F	70	-55
Viscosidad cinemática (Redwood I segundos a 140°F)	50.5	60
Índice de viscosidad	77	27
Contenido de cera % en peso	12.8	0.05
Producción % en peso	-	81.8

Esta tabla pone en énfasis la buena producción de producto de punto de fluidez muy bajo obtenido bajo suaves condiciones de desparafinado catalítico.

EJEMPLO 4

5 El destilado de cera del Ejemplo 3 fué procesado bajo las condiciones siguientes:

Temperatura del catalizador	°F	700
Presión	atmósferas	68,1
Tiempo de velocidad	v/v/hr	1.0
10 Proporción de gas H ₂	SCF/B	10000
Horas en corriente		524 - 932

335377



El producto fué estabilizado por despojo de electrones con nitrógeno a 150°C.

El producto despojado de electrones fué tratado con furfural en una columna Scheild empleando una proporción disolvente aceite de 200% en volumen, una temperatura superior de la columna de 107°C y una temperatura inferior a la columna de 49°C.

Los datos de inspección del aceite desparafinado y del aceite acabado se dan en la Tabla 4 siguiente:

TABLA 4

	Aceite despara- finado	Aceite tratado con disolvente
Punto de fluidez	-25	-15
Viscosidad cinemática Red I: segundos	54	51
Indice de viscosidad	54	96
Contenido de cera	<1.0	-
Color ASTM D1500	-	LO.5
Gravedad específica 60°F/60°F	0.9138	0.8640
Contenido de azufre	3.15	0.83
Indice Twort.	-	0.5510

N O T A

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

1.- Un procedimiento para la producción de aceites lubricantes, caracterizado por el hecho de que comprende la puesta en contacto

335377

19



- 16 -

de una fracción de aceite lubricante destilada que hierve dentro del orden de los 350° a 590° C a elevada temperatura y presión y en presencia de hidrógeno con un catalizador que comprende un componente hidrogenante del Grupo VI o VIII de la Tabla Periódica incorporado con una mordenita cristalina descationizada y recuperación de una fracción que hierve dentro del orden de los 350° a 590° centígrados, teniendo un inferior contenido de cera parafínica.

2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que comprende la puesta en contacto de una fracción de aceite lubricante destilada que hierve dentro del orden de los 350° a 450° C y tiene un punto de fluidez de desde 60 a 110° F a elevada temperatura y presión y en presencia de hidrógeno con un catalizador que comprende un componente hidrogenante del Grupo VI o VIII de la Tabla Periódica incorporado con una mordenita cristalina descationizada y recuperación de un producto que tiene un punto de fluidez de desde 0 a - 60° F.

3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que comprende el sometimiento de una fracción de aceite lubricante destilada que hierve en el orden de los 350 a 590° C y que tiene un punto de fluidez de desde 60 a 120° C a un tratamiento de desparafinaje catalítico a elevada temperatura y presión y en presencia de hidrógeno con un catalizador que comprende un componente hidrogenante de un Grupo VI o VIII de la Tabla Periódica incorporado con una mordenita cristalina descationizada y también una extracción disolvente para la separación de aromáticos y recuperación de un producto que hierve dentro del orden de 350-590° C que tiene un punto de fluidez de desde +20a -60 °F.

4.- Un procedimiento, tal como el especificado en 3, caracterizado por el hecho de que el desparafinaje catalítico precede a la



extracción disolvente.

5 5.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado por el hecho de que no hay un siguiente tratamiento de acabado para el aceite lubricante:

10 6.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el desparafinado catalítico se efectúa a una temperatura de desde 450 a 950^oF, a presión de desde 6.81 a 204.4 atmósferas, un tiempo de velocidad de desde 0.1 a 20 v/v/hr. y una proporción de gas de desde 500 a 30.000 SCF de hidrógeno por Barrel.

15 7.- Un procedimiento, tal como el especificado en 6, caracterizado por el hecho de que el desparafinado catalítico es efectuado a una temperatura de desde 500 a 800^oF, una presión de desde 34 a 102.2 atmósferas, un tiempo de velocidad de desde 0.1 a 4.0 v/v/hr. y una proporción de gas de desde 5000 a 15000 SCF de hidrógeno por Barrel.

20 8.- Un procedimiento, tal como el especificado en las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado por el hecho de que la mordanita cristalina descationizada tiene una proporción sílice-alúmina de a lo menos 14:1, de preferencia a lo menos 16:1.

25 9.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el componente hidrogenante es de 0.01 a 10% en peso de un metal del grupo platino, particularmente 0.1 a 5% en peso.

10.- "Un procedimiento para la producción de aceites lubricantes".

Consta.



- 18 - 335377

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

Barcelona, 19 de Diciembre de 1966.

E. LAVIN REYNALDO
p. p.