



347851

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

## PATENTE DE INTRODUCCION

- Solicitante : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS  
ET LUBRIFIANTS.
- Residencia : 1 & 4 Avenue de Bois-Préau, 92 RUELL-MALMAISON  
(Hauts de Seine) FRANCIA.
- Enunciado : "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACEITES  
LUBRIFICANTES"



Se refiere la invención a un procedimiento de fabricación de aceite lubricante.

Este procedimiento permite principalmente obtener aceites que presentan propiedades viscosimétricas particularmente buenas, y una proporción adecuada en hetero-átomos (azufre y nitrógeno en particular), con costos de fabricación relativamente bajos.

Consiste el procedimiento en efectuar un hidrotreamiento, en condiciones más abajo detalladas, de una carga constituida por un destilado al vacío o por un residuo de destilación al vacío.

La carga hidrotreamada se fracciona por destilación en dos etapas, realizándose la primera destilación bajo una presión próxima a la presión atmosférica, y llevándose a efecto la segunda destilación bajo presión reducida.

En el curso de estas destilaciones, se separan diferentes productos tales como gases (hidrocarburos ligeros), gasolinás, gas-oils y aceites.

El procedimiento y sus diversos perfeccionamientos se describirán con referencia a las figuras adjuntas a la presente solicitud de patente.

La figura 1 representa el esquema global de una unidad que funciona según el procedimiento de la invención:

Por la línea 1 de esta primera figura circula una carga constituida por un destilado al vacío o por un residuo de destilación al vacío de un crudo reducido.

Cuando la carga está formada por el residuo al vacío, se desasfalta previamente (no se ha representado en la figura el aparato correspondiente).

Esta carga presenta las características siguientes:

- punto de ebullición inicial superior a 300°C, teniendo un 90 % de los constituyentes de la carga un punto de ebullición supe-



rior a los 450°C

- viscosidad a 98°C comprendida entre 5 y 50 cst
- índice de viscosidad comprendido entre 0 y 100
- proporciones máximas en

5

- a) asfaltenos : 0,3 % en peso
- b) nitrógeno : 0,2 % en peso
- c) carbono conradson : 5 % en peso.

Se calienta la carga en el horno 2 y se envía después, por la línea 3, al reactor de hidrot ratamiento 4. Este reactor es alimentado igualmente por un gas rico en hidrógeno molecular introducido por la línea 5.

10

Es en este reactor, que lleva un lecho catalítico, donde se produce la hidrogenación de los compuestos insaturados de la carga (y particularmente de los compuestos alquilaromáticos) así como el "cracking" o destilación destructiva, por lo menos parcial, de los compuestos naftónicos presentes en la carga o resultantes de una hidrogenación de la carga en este mismo reactor.

15

Las condiciones de funcionamiento del reactor 4 son, de preferencia, las siguientes:

20

- V.V.H. de 0,1 a 2 litros de carga líquida por litro de catalizador y por hora

- presión parcial de hidrógeno comprendida entre 80 y 240 kg/cm<sup>2</sup>

- temperatura comprendida entre 330 y 450°C

25

- caudal de hidrógeno puro gaseoso/caudal de carga líquida comprendido entre 500 y 5.000 litros por litro

- gas hidrogenante (línea 5): pureza en hidrógeno superior a un 60 % (en volumen), siendo el porcentaje CO + CO<sub>2</sub> inferior o igual a 2,5 %.

30

El catalizador utilizado contiene:



- de 2 a 10 % en peso de cobalto o níquel (expresado en CoO ó NiO)

- de 10 a 30 % en peso de molibdeno o tungsteno (expresado en MoO<sub>3</sub> o WO<sub>3</sub>)

5 - de 5 a 40 % de sílice y de 22 a 83 % de alúmina.

El efluente del reactor de hidrotratamiento es enviado por la línea 6 a un primer separador gas-líquido (o "flash") 8 denominado separador de alta presión (HP).

10 La temperatura de la mezcla que circula por el conducto 6 ha sido reducida previamente por paso de la mezcla al refrigerante 7.

En el separador 8 se recupera, por una parte, una fase líquida enviada por la línea 9 al segundo separador 10 denominado separador de baja presión (BP) y, por otra, una mezcla gaseosa rica en hidrógeno y que circula por el conducto 11.

15 Una parte de esta corriente gaseosa se elimina, reenviándose la otra, por la línea 5, al reactor de hidrotratamiento 4. El gas eliminado del sistema puede utilizarse para otros fines, por ejemplo como gas combustible.

20 El separador 10 funciona de modo similar al del primer separador, aunque bajo una presión mucho menor (del orden de algunos kg/cm<sup>2</sup> en lugar de varias decenas o incluso centenas de kg/cm<sup>2</sup>).

25 Se obtiene, a la salida del segundo separador, una mezcla gaseosa eliminada por la línea 12 y una fase líquida enviada por la línea 13 a un horno 14, y después por la línea 15 a una primera columna de destilación 16 que funciona bajo una presión próxima a la presión atmosférica.

Se separan así varias fracciones, por ejemplo hidrocarburos ligeros C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> por la línea 17, una fracción con intervalo de ebullición comprendido en el correspondiente a las gasolinas, por la línea 18, y un gas-oil por la línea 19.

30 El residuo de destilación se envía por la línea 20 y después



de pasar a un segundo horno 21, a una segunda columna de destilación 22 que funciona bajo una presión reducida.

Se obtiene así un gas-oil pesado por la línea 23 y diferentes fracciones de aceites por las líneas 24, 25 y 26.

5 La figura 1 no es sino un esquema simplificado de unidad cuyo funcionamiento tiene lugar según el principio de la invención. Quede bien entendido que se puede obtener, según la naturaleza de la carga y la severidad del tratamiento, un número mayor o menor de fracciones de aceite, desde el tipo "Spindle-oil" hasta el tipo "Bright-Stock" (se han representado tres fracciones, a título de ejemplo, en 10 la figura). Esta observación es igualmente válida para la primera columna de destilación 16, en particular por lo que se refiere a las diferentes fracciones más o menos numerosas obtenidas (además del residuo que circula por la línea 20).

15 Las diferentes fracciones de aceites obtenidas por la segunda destilación son sometidas generalmente a un tratamiento de desparafinado no representado en la figura (por ejemplo por una mezcla metil-etil-cetona-benceno) antes de utilizarse como aceites de base a los que se incorporan generalmente aditivos diversos.

20 Como se ha precisado más arriba, la figura 1 no es más que un esquema de principio en el que no se han representado la bomba, compresores, etc... El reactor, las columnas de destilación, el refrigerante son aparatos que pertenecen a la categoría de los corrientemente empleados para este género de operaciones.

25 Se pueden considerar diversas variantes al esquema global. Puede así efectuarse el desparafinado del residuo de destilación de la primera columna (línea 20) en lugar de aplicar este tratamiento a las diferentes fracciones procedentes de la segunda destilación, aun cuando ésta sea una solución menos preferida.

30 Asimismo, es perfectamente posible realizar el hidrotrata-



miento en dos etapas, o más, y/o efectuar un reciclado de productos en diferentes fases del procedimiento.

5 Los productos procedentes de la segunda destilación presentan un porcentaje de impurezas sulfuradas inferior a 0,1 % en peso y generalmente inferior a 0,02 %.

El nitrógeno representa menos de 30 ppm (en parte por millón de partes de aceite).

El carbono conradson representa menos de 0,10 % en peso, y generalmente menos de 0,05 %.

10 Ya hemos visto que el hidrotratamiento al que se somete la carga en el reactor 4 equivale a una hidrogenación combinada con un "cracking": esta operación va acompañada de formación de hidrógeno sulfurado  $H_2S$ , de amoníaco  $NH_3$  y de hidrocarburos muy ligeros, más particularmente de metano.

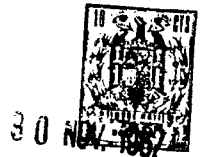
15 Estos tres compuestos y más particularmente los 2 primeros salen esencialmente del separador 8 en mezcla con el hidrógeno no consumido (una parte mucho más reducida es evacuada por el conducto 12). Se ha revelado indispensable, si se quiere reciclar el hidrógeno no consumido, eliminar por lo menos parcialmente los 3 compuestos presentes  
20 en el efluente gaseoso de la línea 11.

Diversas soluciones particularmente interesantes van a ser aquí propuestas.

Una primera solución consiste en efectuar un lavado en dos etapas de los gases procedentes del separador de alta presión 8, utilizándose en cada etapa un líquido de lavado diferente (una amina o una al  
25 canolamina, para retener esencialmente  $H_2S$  y un hidrocarburo apropiado para retener el metano).

La fig 2 ilustra una forma de realización de esta primera solución

La mezcla gaseosa procedente del separador 8 se mezcla a  
30 una corriente de agua introducida en la línea 11 por el conducto 30;



5 tras pasar por un refrigerante suplementario 31, se envía el conjunto al decantador 32, de donde se separa una fase acuosa que contiene del sulfuro amónico (esencialmente el sulfuro ácido  $\text{NH}_4\text{HS}$ ) que se ha formado en la corriente gaseosa por reacción entre el hidrógeno sulfurado y el amoníaco que se encontraban presentes.

10 Se extrae la fase acuosa por la línea 33. Como el hidrógeno sulfurado está generalmente en exceso con respecto al amoníaco, se quita el resto de  $\text{H}_2\text{S}$  por lavado de la corriente gaseosa en el aparato 34 en el que se introduce, por la línea 35, un líquido capaz de captar el hidrógeno sulfurado. Dicho líquido será por ejemplo una amina, una alca-  
15 canolamina o una base heterocíclica nitrogenada. Como alcanolamina, se tomarán, de preferencia, las que poseen de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo la mono-, di- o tri-etanolamina, la monopropanolamina, la butanolamina-1,4, la hexanolamina, la N-metildietanolamina, sin que esta lista sea limitativa.

La amina o la alcanolamina podrá estar en solución en un disolvente tal como el agua o un éter, por ejemplo un éter de glicol.

20 A la salida del aparato 34, la corriente gaseosa, que circula por la línea 11 y que se halla sensiblemente exenta de amoníaco y de hidrógeno sulfurado, se introduce en el aparato 37, donde es absorbido el metano por un líquido de lavado, que es introducido por la línea 38 y evacuado por la línea 39. Este segundo líquido de lavado será cualquier compuesto susceptible de captar el metano, por ejemplo un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos de peso molecular poco  
25 elevado, tal como una fracción del tipo esencia o gas-oil.

El gas hidrogenante desembarazado de la mayor parte de sus impurezas, es reenviado al reactor de hidrot ratamiento por la línea 5. Se evacúa una pequeña proporción, lo que constituye la purga.

30 Es posible, dentro del marco de esta primera solución, reemplazar la alcanolamina del primer lavado por un éster fosfórico cuya



naturaleza será detallada con ocasión de la descripción de la segunda solución.

En tal caso, la aportación de agua por la línea 30 no es ya indispensable, pudiendo retirarse el sulfuro amónico por la base del aparato 34 (quedando suprimido el decantador 32). No obstante, para una facilidad de manipulación, la aportación de agua por la línea 30 y el decantador 32, se mantendrán por lo general.

Dado que el éster fosfórico es un buen disolvente tanto del hidrógeno sulfurado como del metano, podrá suprimirse el lavador 37 (no realizándose ya el lavado más que en una sola etapa, por medio de dicho éster fosfórico).

Si bien esta primera solución se revela como satisfactoria por lo que se refiere a la depuración de la corriente de hidrógeno de reciclado, resulta costosa desde el punto de vista energético. En efecto, el efluente del reactor de hidrotreamiento se enfría en primer lugar en 7 a una temperatura del orden de 50 - 60°C (y de manera general a una temperatura ligeramente superior a la de fijación de parafinas presentes en esta fase).

Después del paso del líquido a los separadores 8 y 10, éste se calienta de manera importante para permitir la destilación en las columnas 16 y 22 (figura 1). Esto da idea de lo poco económica que resulta esta forma de operar.

Una segunda solución preferida consiste, pues, en realizar la separación gas-líquido en los aparatos 8 y 10 a una temperatura mucho más elevada (por ejemplo hacia 200 - 300°C) que en la primera solución. En este caso, el refrigerante 7 deja de ser necesario. Por el contrario, el problema de la depuración del gas se complica con frecuencia, como consecuencia de la proporción más importante de metano en el gas de la línea 11. Se opera, pues, según el esquema representado en la figura 3

El efluente líquido del reactor de hidrotreamiento es en-



5

viado directamente, por la línea 6, al separador H.P. (8), y después al separador B.P. (10). De allí, la fase líquida resultante pasa directamente por las líneas 13 y 20 a las columnas de destilación 16 y 22 respectivamente. Los hornos 14 y 21 (figura 1) se suprimen generalmente.

Se puede eventualmente conservar uno (o los dos) pero la energía calorífica que habrían de aportar será mucho más débil que en el caso de la figura 1.

10

La mezcla gaseosa del conducto 11, tras la adición de agua por la línea 30 pasa al enfriador 31 y después al decantador 32, donde se separa una fase acuosa contentiva del sulfuro amónico.

Se introduce entonces el gas en el lavador 34 alimentado por un líquido de lavado susceptible de captar a un tiempo el hidrógeno sulfurado y el metano presentes en la mezcla gaseosa.

15

Como líquido de lavado utilizable se empleará ventajosamente un éster fosfórico que responda a la fórmula general  $PO(OR)_3$  en la cual los restos R, idénticos o diferentes, que representen ya sea radicales monovalentes de hidrocarburos contentivos cada uno de por lo menos 3 átomos de carbono (por ejemplo de 3 a 20), en particular radicales alquilos, cicloalquilos y arilos, ya sea radicales que respondan a la fórmula  $-(R_1-O)_n-R_2$  donde  $R_1$  es un resto hidrocarbonado que posee 2 ó 3 átomos,  $R_2$  un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarbonado de 1 a 5 átomos de carbono y n un número entero igual a 1, 2 ó 3.

20

25

A título de ejemplos no limitativos, citaremos: el éster tributílico del ácido fosfórico, el éster triisobutílico del ácido fosfórico, los triésteres cresílicos del ácido fosfórico, el triéster fosfórico del éter monobutílico del etilenoglicol o tri(butoxi-2, etil) fosfato... etc.

30

La mezcla gaseosa que sale del lavador 34 se recicla entonces en parte al reactor de hidrot ratamiento por la línea 5, consti-



tuyendo la otra parte la purga (utilizada para otros usos, por ejemplo como gas combustible).

5 Si la cantidad de metano presente en el gas que se trata de purificar es particularmente importante, es posible introducir, por la línea 35, una mezcla de éster fosfórico y de un hidrocarburo conveniente (disolvente del metano). Se puede igualmente efectuar un lavado en dos fases; éster fosfórico y disolvente del metano se utilizarán entonces en dos lavadores separados, como en el caso de la figura 2. Quede bien entendido que se puede igualmente, en este último caso, reemplazar el éster fosfórico por una amina o alcanolamina.

10

De manera general, la elección de las diversas soluciones, y por tanto de los disolventes utilizados depende esencialmente:

1º) De la naturaleza de la carga sometida al hidrotreamiento (carga más o menos sulfurosa).

15

2º) Del sistema de fraccionamiento en gas-líquido del efluente de la zona de hidrotreamiento (pudiendo funcionar los separadores o bien a alta, o bien a baja temperatura, según quere se utilice o que sí se utilice el refrigerante).

20

3º) De la naturaleza de la mezcla hidrogenante utilizada para el hidrotreamiento. En efecto, el metano presente en la línea 11, antes de la depuración, proviene sobre todo de la mezcla hidrogenante que alimenta el reactor 4 (se forma bastante poca cantidad en el reactor de hidrotreamiento). Este metano ha de eliminarse para evitar su acumulación.

25

Se preferirá adoptar el procedimiento ilustrado por la figura 3, donde el lavador 34 es alimentado por un éster fosfórico.

Este procedimiento ofrece en particular la ventaja

- de reducir los gastos de energía calorífica consumida en los hornos (como se ha expuesto más arriba);

30

- de reducir los gastos de enfriamiento (el refrigerante 7 de



la figura 1 queda suprimido);

- de disminuir el número de los aparatos de lavado de los gases;

5                   - de disminuir el número de los líquidos de lavado (uno solo en ese caso).

Indicaremos aquí que en los diversos procedimientos de lavado propuestos en el curso de esta solicitud, el agua introducida en la línea 11 (por la línea 30) podrá contener amoníaco que se combinará con el hidrógeno sulfurado para formar sulfuro amónico eliminado en el decantador 32. (Esto es válido en el caso de cargas muy sulfurosas).

10                   En resumen, la Patente Introducción que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

15

\_\_\_\_\_

20

\_\_\_\_\_

25

\_\_\_\_\_

30

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de fabricación de aceites lubricantes a partir de un destilado o de un residuo al vacío desasfaltado, consistente en hacer pasar el destilado o residuo sobre por lo menos un lecho catalítico en presencia de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 330 y 450°C y bajo una presión de hidrógeno comprendida entre 80 y 240 kg/cm<sup>2</sup>; en separar la mezcla resultante en un gas y un líquido y en destilar el líquido en dos etapas, realizándose la segunda etapa bajo presión reducida, para obtener, por lo menos, un aceite lubricante.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además las particularidades siguientes, tomadas aisladamente o en combinación:

15 a) se enfría el efluente de la zona catalítica y se lavan los gases procedentes de este efluente por medio de una alcanolamina y después con un líquido hidrocarbonado que tenga un buen poder disolvente del metano;

20 b) se enfría el efluente de la zona catalítica y se lavan los gases procedentes de este efluente por medio de un triéster fosfórico;

c) se lavan los gases procedentes del efluente de la zona catalítica por medio de un triéster fosfórico y después por medio de un líquido hidrocarbonado que tenga un buen poder disolvente del metano;

25 d) se lavan los gases procedentes del efluente de la zona catalítica por medio de una mezcla de triéster fosfórico y de un líquido hidrocarbonado que tenga un buen poder disolvente del metano;

30 e) se lavan los gases procedentes del efluente por medio de una alcanolamina y después por medio de un líquido hidrocarbonado que tenga un buen poder disolvente del metano;



f) los gases procedentes del efluente de la zona catalítica se mezclan con agua o una solución acuosa de amoníaco, y después se fracciona el conjunto en una fase líquida y una fase gaseosa, lavándose la fase gaseosa según uno de los procedimientos a) a e);

5

g) el lecho catalítico está compuesto de:

- 2 a 10 % en peso de cobalto o níquel (expresado en  $\text{CoO}$  ó  $\text{NiO}$ )

- 10 a 30 % en peso de molibdeno o tungsteno (expresado en  $\text{MoO}_3$  ó  $\text{WO}_3$ )

10

- 5 a 40 % en peso de sílice y de 22 a 83 % de alúmina.

3. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACEITES LUBRIFICANTES".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 de Noviembre de 1967

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

347851

347851

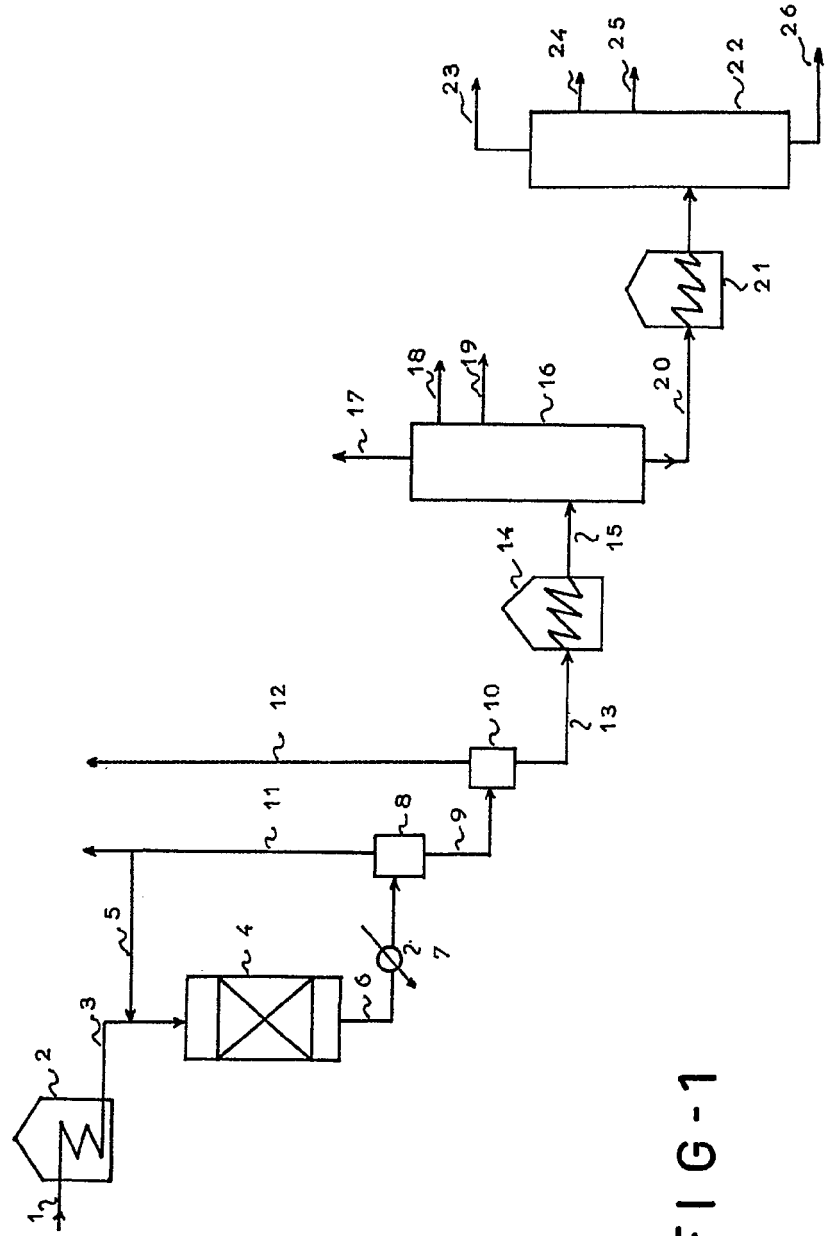


FIG-1

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 30 DE JUNIO DE 1954  
 BERNARDO UNGERÍA  
 P. P.

347251

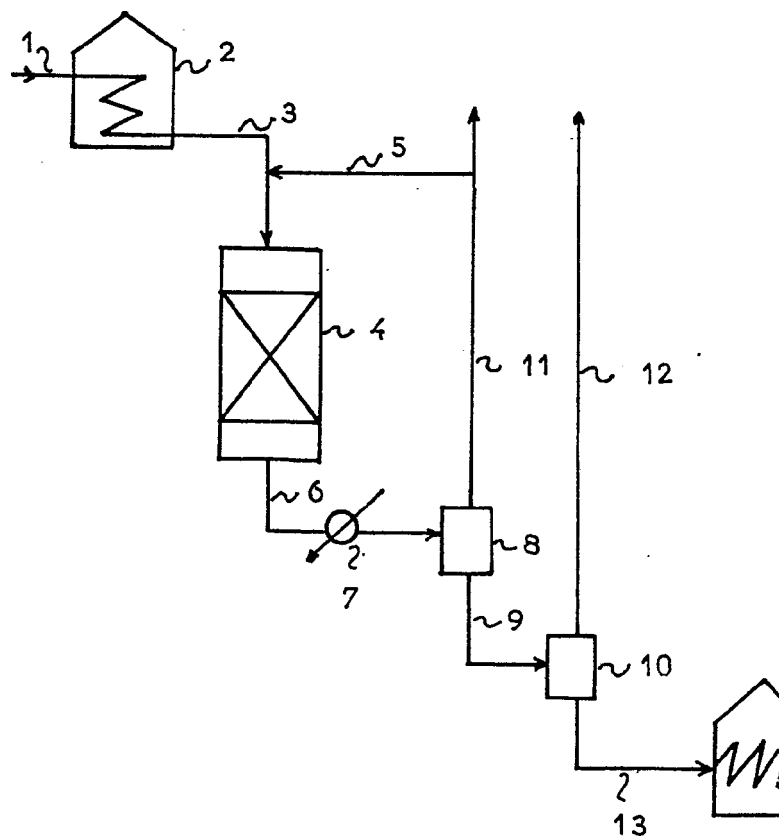
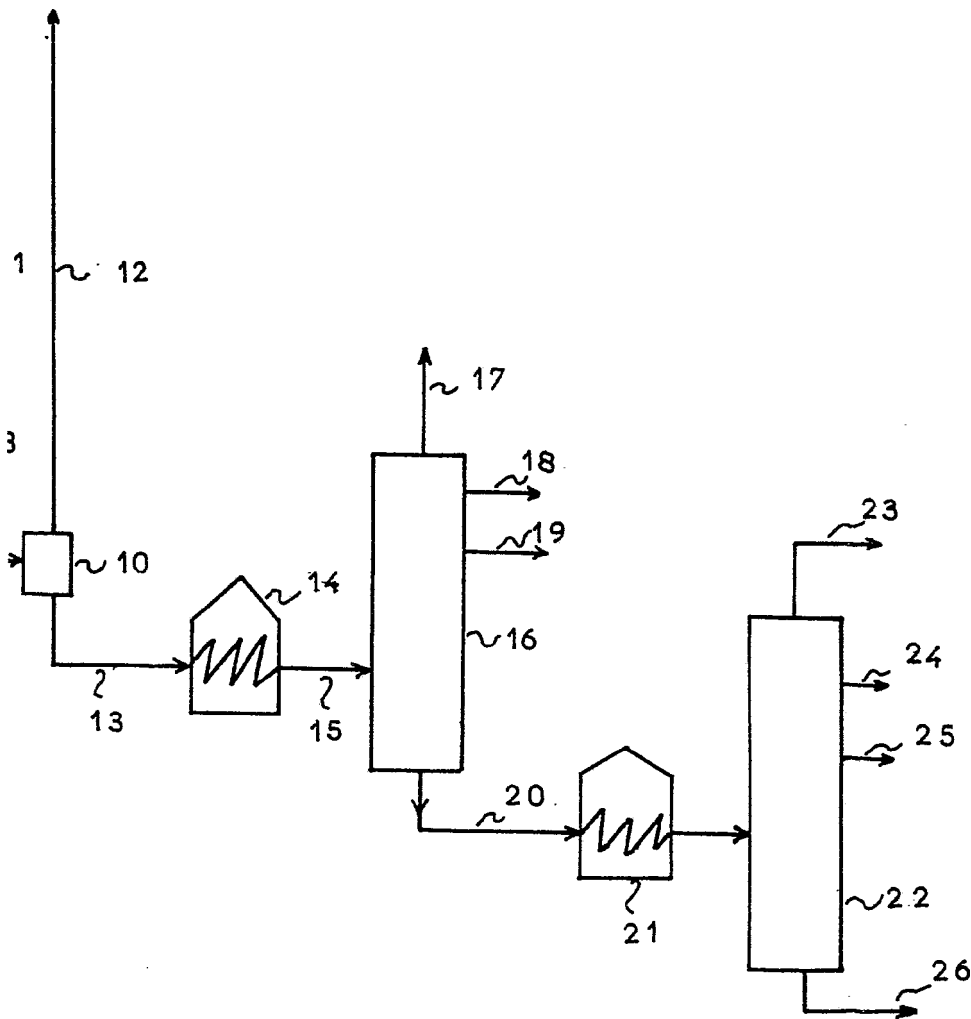
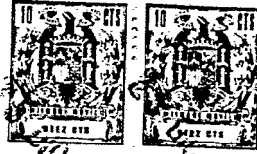


FIG-1

347851

TRES HOJAS/ 1º



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 30 DE Noviembre DE 1967  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.

347851

047851

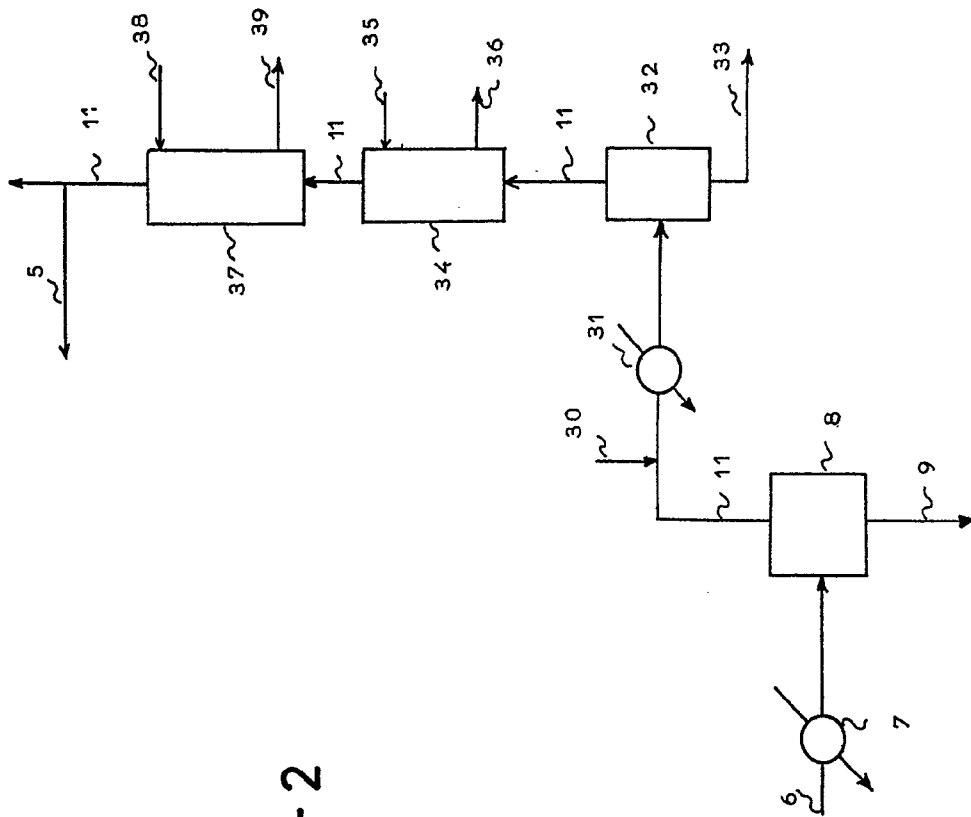


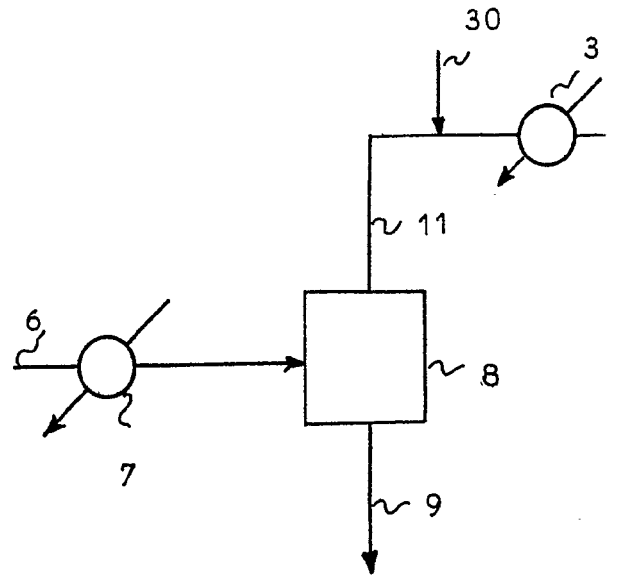
FIG-2

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, DE 1977 DE 19  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.

047851

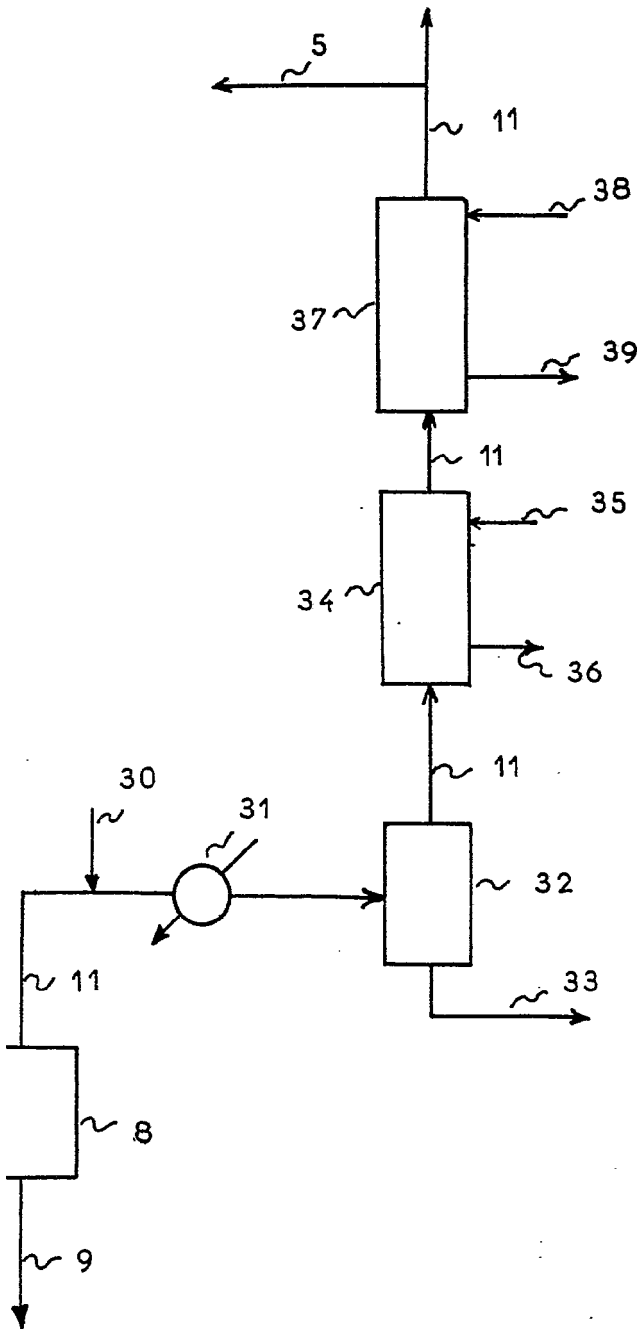
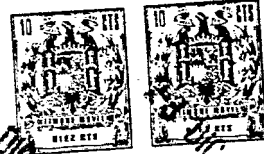


FIG-2



347851

TRES HOJAS/ 3



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 30 DE Noviembre DE 19 67  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.

347851

347851

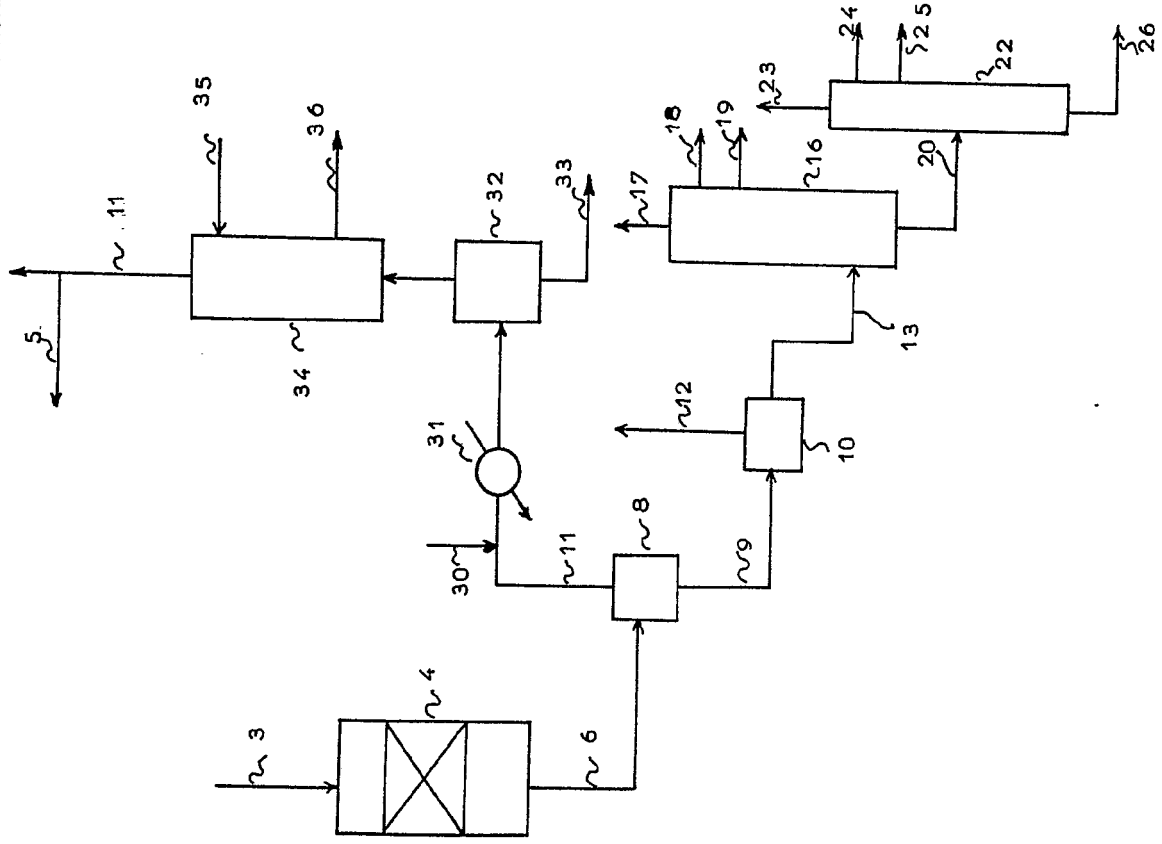
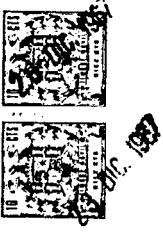


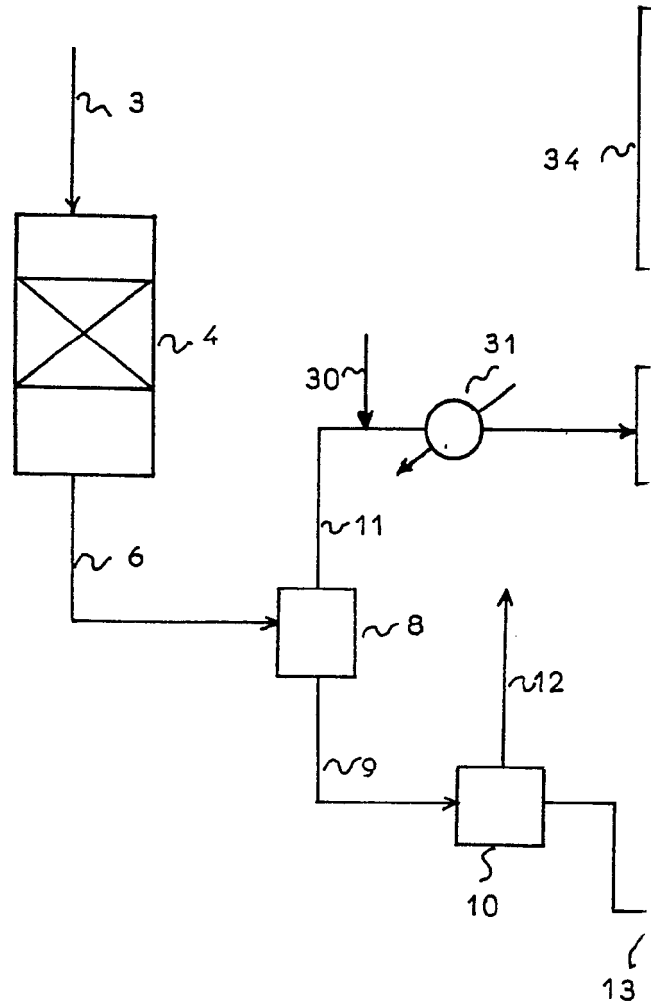
FIG-3

ESCALA VARIABLE  
MADRID, DE 1957 DE 19  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.



347851

5.



347851

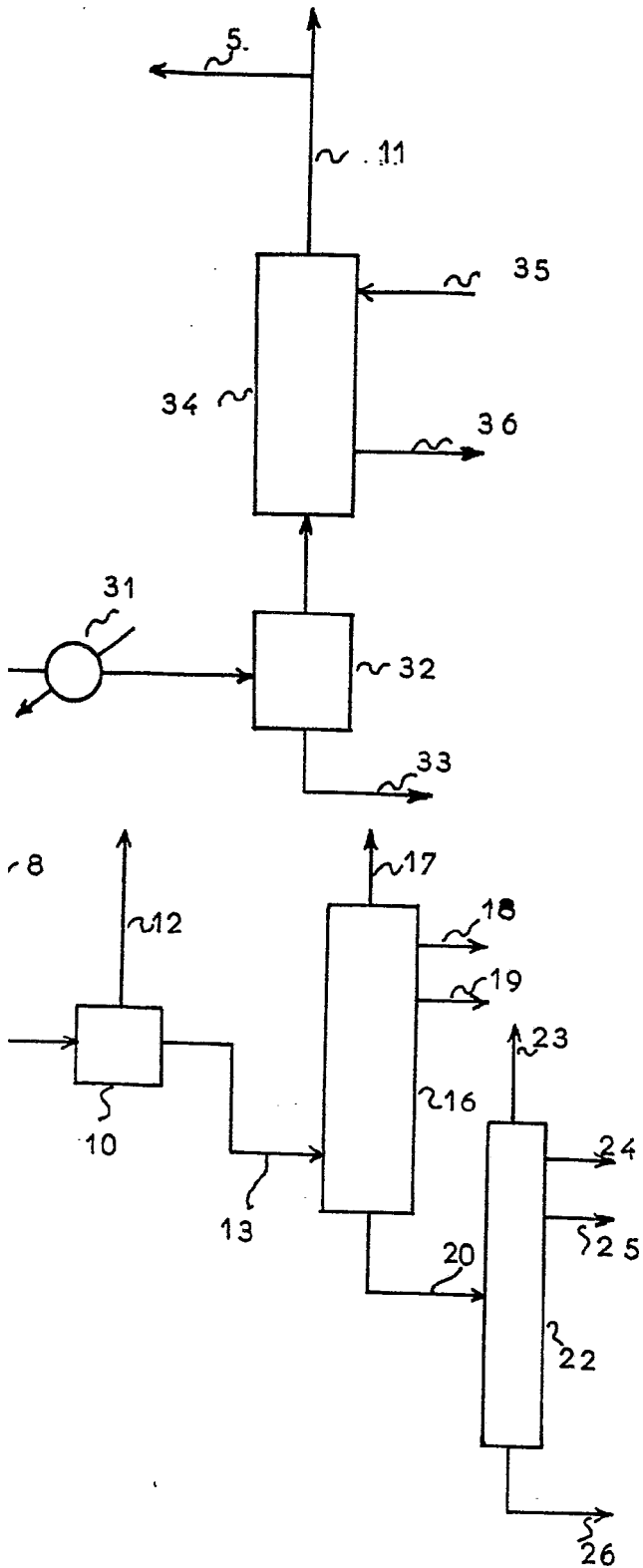
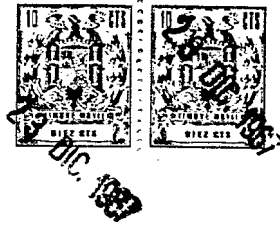


FIG-3

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 30 DE NOVIEMBRE DE 1957  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.