



364039

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a favor de la EMPRESA NACIONAL "CALVO SOTELO" DE COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y LUBRICANTES, con residencia en Madrid, calle del General Pardiñas nº 55, por

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACEITES AISLANTES NO INHIBIDOS PARA TRANSFORMADORES".

- - - - -

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de aceites aislantes de elevada calidad a partir de mezclas de hidrocarburos, caracterizado por incluir un tratamiento de hidrogenación catalítica en condiciones muy específicas.

5



Un aceite aislante no inhibido se define como un aceite mineral adecuadamente refinado que no contiene ningún aditivo, excepto los inhibidores naturales que posee el propio aceite, y que posee buenas propiedades dieléctricas y gran estabilidad a la oxidación, de forma que mantenga dichas propiedades dieléctricas durante el envejecimiento.

Otras características, tales como la viscosidad, punto de inflamación, punto de congelación, son de gran importancia, pero pueden variar ampliamente según la aplicación específica del aceite.

Las propiedades dieléctricas del aceite fresco se determinan midiendo la rigidez dieléctrica (por ejemplo mediante el ensayo VDE 0370/66) y la tangente del ángulo de pérdidas del mismo (por ejemplo mediante el ensayo ASTM-D-924).

La estabilidad a la oxidación se mide mediante ensayos acelerados tales como el método recomendado por la Internacional Electrotechnical Commission en su publicación C.E.I. 74., valorando la formación de barros y el desarrollo de acidez al final de la prueba de 164 horas a 100°C y determinando la tangente del ángulo de pérdidas del aceite oxidado para estimar la deterioración de las propiedades dieléctricas.

La preparación de bases de aceites aislantes se ha venido realizando mediante procesos consistentes en some



ter primeramente los cortes apropiados de destilación de -
un crudo petrolífero a una extracción con disolventes para
reducir el contenido en hidrocarburos aromáticos, azufre y
35 nitrógeno. Este tratamiento es seguido de un desparafinado
para rebajar el punto de congelación del aceite, de un tra-
tamiento con ácido sulfúrico u oleum seguido de lavado al-
calino para aumentar la estabilidad a la oxidación del acei-
te y por último de una decoloración por tierras adsorben-
40 tes para mejorar las características dieléctricas del acei-
te.

Todos estos procesos se caracterizan por no produ-
cir prácticamente modificaciones de la estructura química -
de los hidrocarburos que constituyen el refinado. Por consi-
45 guiente, la mejora de las propiedades de la fracción petro-
lífera para llegar al aceite aislante se basa en el elimina-
ción, mediante un disolvente o agente químico, de cierto ti-
po de moléculas existentes en la fracción hidrocarbonada de
partida que confieren propiedades inadecuadas al aceite. Da-
50 do que todas las operaciones de este proceso determinan so-
lamente la eliminación de diferentes moléculas del aceite,
es imposible aumentar por este procedimiento los inhibido-
res naturales del aceite o alterar la estructura química -
de las moléculas y en consecuencia incrementar la estabili-
55 dad a la oxidación del mismo más allá de un cierto límite.
Esta es la razón por la que la mayor parte de los aceites
de transformadores de elevada calidad se obtienen a partir
de crudos de petróleo muy seleccionados que poseen una ele



vada concentración de ciertos inhibidores y una estructura
60 química adecuada para resistir la oxidación.

Los tratamientos hidrogenantes han sido propues-
tos por diversos autores y son utilizados de hecho en la fa-
bricación de otros aceites industriales por presentar una -
serie de ventajas respecto a los métodos convencionales de
65 extracción con disolventes y refinado con agentes químicos. -
Esto es debido a que mediante una selección adecuada del ca-
talizador y de las condiciones de trabajo en la hidrogena-
ción, se pueden intensificar aquellas reacciones que modifi-
cando selectivamente la estructura química del aceite resul-
70 tan más interesantes desde el punto de vista del rendimien-
to y calidad del producto.

La presente invención tiene por objeto la prepara-
ción de aceites de transformadores de un alto nivel de cali-
dad a partir de mezclas de hidrocarburos y en particular de
75 las que forman parte de un destilado de crudo de petróleo. -
El proceso es aplicable a mezclas de hidrocarburos de cual-
quier procedencia, pero es especialmente ventajoso para frac-
ciones procedentes de crudos de tipo parafínico-intermedio,
pero conteniendo una apreciable cantidad de hidrocarburos -
80 aromáticos, como por ejemplo las de Oriente Medio, poco ap-
tas para la fabricación de aceites aislantes por los procedi-
mientos utilizados hasta ahora.

El procedimiento objeto de la presente invención,
se caracteriza y diferencia de los conocidos hasta ahora, por
85 incluir un tratamiento hidrogenante que introduce modifica-



ciones sustanciales en la estructura química de los hidrocarburos y permite la eliminación de los heteroátomos O, N y S que forman parte de moléculas orgánicas, de lo que resultan unas excelentes propiedades dieléctricas, elevada -
90 resistencia a la oxidación y buen comportamiento en el envejecimiento. Además, la aplicación del tratamiento hidrogenante en condiciones muy específicas permite obtener rendimientos en aceites aislantes más elevados que los que se consiguen con los procesos conocidos hoy día.

100 De particular interés resulta el descubrimiento realizado de que la hidrogenación llevada a cabo en condiciones específicas permite transformar las estructuras de ciertos compuestos contenidos en el aceite convirtiéndolos en -
precusores de inhibidores. Estos precusores, por el enve-
105 jecimiento natural del aceite, se transforman en inhibidores que preservan el aceite de una oxidación acelerada.

Por lo tanto, el procedimiento objeto de la presente invención se caracteriza por la utilización de un tratamiento de hidrogenación catalítica que sustituye ventajosa-
110 mente a la extracción de aromáticos con disolventes y al refinado con ácido sulfúrico.

De acuerdo con la presente invención, la materia prima se pone en contacto con hidrógeno a presión elevada en presencia del catalizador contenido en el reactor 1 a la temperatura de reacción. El producto hidrogenado pasa a un separador de alta presión 2 donde se obtiene un gas rico en hidrógeno que se recicla y un producto líquido que pasa a un -



separador de baja presión 3 donde se obtiene un gas rico en hidrocarburos que se emplea como gas de combustión. El aceite
120 te hidrogenado se destila en una columna de destilación 4 -
separando por la parte superior gases, gasolina y un gas-oil,
obteniéndose en el fondo de la columna el aceite con la vis-
cosidad y punto de inflamación deseados. Este aceite se des-
parafina en la instalación de desparafinado 5 para obtener
125 el punto de congelación deseado y el producto desparafinado
se trata en la instalación de decoloración 6 con tierra ad-
sorbente para eliminar las contaminaciones, obteniéndose el
aceite aislante base para transformadores.

Los catalizadores utilizados en la etapa de hidro-
130 genación del procedimiento objeto de la presente invención
consisten en metales del grupo VI, tales como molibdeno y -
wolframio y metales del grupo VIII, tales como níquel y co-
balto, depositados en soportes neutros tales como la alúmi-
na-activada o soportes ácidos tales como mezclas de sílice
135 y alúmina. Los metales mencionados pueden quedar en forma de
óxido o de sulfuro, según las condiciones de fabricación. Es-
tos catalizadores son multifuncionales y poseen gran activi-
dad hidrogenante y desulfurante y relativamente poca activi-
dad craquizante.

140 La adecuada selección del catalizador y de las con-
diciones del tratamiento hidrogenante permite ajustar la in-
tensidad relativa con que tienen lugar las reacciones de hi-
drogenación, hidrocraking, hidródealkquilación, hidrodessulfu-
ración, hidrodennitrificación, etc., obteniendo el producto -
145 de propiedades adecuadas con el rendimiento óptimo.



El procedimiento objeto de esta patente, es extraordinariamente flexible y permite obtener aceites de diferentes niveles de calidad, con viscosidades y propiedades físicas (punto de congelación, color, etc.) variables según la elección de las materias primas y de las condiciones de hidrogenación y tratamientos subsiguientes.

El tratamiento hidrogenante en general exige trabajar a temperaturas superiores a los 300°C. En estas condiciones es necesario trabajar a presiones de hidrógeno superiores a 120 atm. y relaciones de hidrógeno mínimas de 800 litros por litro de alimentación, con el fin de evitar la deposición de materia carbonosa sobre el catalizador.

Los ejemplos I y II muestran los elevados rendimientos y excelentes propiedades de los aceites obtenidos con el procedimiento de la presente invención. El ejemplo III, en el que utilizan los procedimientos conocidos hasta ahora, demuestra las ventajas de la presente invención en cuanto a calidad y rendimiento.

La experiencia ha demostrado que las condiciones de hidrogenación afectan extraordinariamente la calidad del aceite aislante obtenido. Para cada materia prima y catalizador existen ciertas condiciones óptimas de hidrogenación. Una ligera desviación de estas condiciones determina que el aceite aislante presente una estabilidad desfavorable y como consecuencia un empeoramiento de las propiedades dieléctricas.



El ejemplo IV muestra como una variación poco im-
portante de la velocidad espacial respecto al ejemplo II -
determina unas características del aceite aislante totalmen-
te insatisfactorias.
175

Estos ejemplos se incluyen para ilustrar la apli-
cación de esta patente, sin que las condiciones particula-
res de cada ejemplo puedan considerarse como una limitación
a la amplitud y extensión de la invención según se describe
180 en la memoria.

Ejemplo 1.

Un aceite spindel de Aramco de las características
que figuran en la tabla I se hidrogena con un catalizador --
compuesto por sulfuros de níquel y wolframio soportados so--
185 bre alúmina, en las siguientes condiciones:

Presión parcial de hidrógeno, atm. ...	180
Temperatura, °C	370
Velocidad espacial, V/V x h	0'6
Caudal de hidrógeno, V/V	1000

190 El producto hidrogenado se somete a destilación at-
mosférica y a vacío, separando fracciones de gasolina, nafta
y gas-oil. Como residuo de destilación se obtiene un aceite
parafinoso con un rendimiento del 92% sobre producto hidroge-
nado.

195 El aceite parafinoso se desparafina con una mezcla
de metil-etilcetona y tolueno (60:40) y relación 3:1 respec-
to del aceite, enfriando a razón de 1'5 - 2°C por minuto y
filtrando a -33°C.



TABLA I

200	Color, ASTM-D-1500	3 ^{fo}
	Densidad a 20/4°C, ASTM-D-941	0.8973
	Viscosidad a 99°C, cSt, ASTM-D-445	3 ¹¹
	Punto de inflamación Cleveland, ASTM-D-92, °C.	173
	Punto de anilina, ASTM-D-611, °C	75
205	Azufre, ASTM-D-1551, % peso	2 ¹¹
	Destilación DIN-51567 (Temperaturas corregidas a 760 mm Hg):	
	P.I., °C	286
	5% vol. destilado, °C	335
210	10% vol. " °C	340
	20% vol. " °C	347
	Residuo superior a 350°C, % vol.	79

La parafina se lava con el mismo disolvente para recuperar el aceite retenido. Por evaporación del disolvente se obtiene un aceite desparafinado de punto de congelación -35°C con rendimiento del 80% sobre el aceite parafinoso.

TABLA II

Características de los aceites aislantes de los ejemplos I a IV

	Ejemp. I	Ejemp. II	Ejemp. III	Ejemp. IV
220	Color, ASTM-D-1500	L0 ¹⁵	L0 ¹⁵	L0 ¹⁵
	Viscosidad a 20°C, ASTM-D-445, cSt	28 ¹⁰	25 ¹⁰	31 ¹⁵ 25 ¹³
225	Punto de congelación, ASTM-D-98, °C	-35	-35	-35
	Rigidez dieléctrica VDE 0370/61, KV	45	42	40 47
	Tangente del ángulo de pérdidas a 90°C, ASTM-D-924	0.0003	0.0005	0.0005 0.0001
230	<u>Ensayo de envejecimiento C.E.I</u> (Publ. 74, 164 horas, 100°C)			
	<u>Análisis del aceite oxidado</u>			
	Formación de barro, % peso ..	0.03	0.01	0.06 1.60
235	Indice de acidez con azul alcalino 6B, mgKOH/gr.	0.05	0.05	0.35 12.0
	Tangente del ángulo de pérdidas a 90°C, ASTM-D-924	0.05	0.002	0.4 >1.0



Finalmente el aceite desparafinado se agita con un 5% en peso de tierra de Tolsa durante 20 minutos a 115°C y se filtra por papel de transformadores, obteniendo un aceite aislante de las características del ejemplo I de la tabla II, con un rendimiento del 95%.

El rendimiento global del proceso es por tanto del 68% en peso sobre el producto de partida, produciéndose además un 8% de gases, gasolina, nafta y gas-oil y un 18% de gachas parafinosas.

Ejemplo II.

El aceite spindel del ejemplo anterior (tabla I) se hidrogena con un catalizador constituido por óxidos de níquel y molibdeno soportado sobre una mezcla de alúmina y sílice. El catalizador se reduce previamente con hidrógeno y a continuación se sulfura pasando SH_2 en la corriente de hidrógeno. Las condiciones de tratamiento del aceite son las siguientes:

355	Temperatura, °C	380
	Presión parcial de hidrógeno, atm.	180
	Velocidad espacial V/V x h	1°C
	Caudal de hidrógeno, V/V	1000

Por destilación del producto hidrogenado, desparafinado del residuo y filtración por tierra de Tolsa en las condiciones indicadas en el ejemplo I, se obtiene un aceite base para transformadores de las características que figuran también en la tabla II.



El rendimiento global de la operación es del 60%
365 sobre el aceite de partida.

Ejemplo III.

El aceite del ejemplo I tratado por los procedi-
mientos utilizados hasta ahora, es decir mediante extracción
por furfural, desparafinado, tratamientos ácido y alcalino y
370 percolación por tierras, produjo un aceite con rendimiento -
del 45% en peso sobre el aceite de partida como se indica en
la 3ª columna de la tabla II, a efectos comparativos.

Ejemplo IV.

El aceite spindel del ejemplo I (tabla I) se trata
375 con el catalizador del ejemplo II, en las mismas condiciones
de presión, temperatura y caudal de hidrógeno, pero disminu-
yendo la velocidad espacial a 0'6 volúmenes/volúmenes por ho-
ra.

Las características del aceite obtenido después de
380 un tratamiento análogo al de los ejemplos I y II figuran en
la cuarta columna de la tabla II.

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta patente de Invención en
España, por VEINTE años, son los siguientes:



1. Procedimiento de obtención de aceites aislantes no inhibidos para transformadores a partir de mezclas de hidrocarburos de procedencia natural o sintética, caracterizado porque las citadas mezclas se someten a un tratamiento hidrogenante, seguido de destilación, desparafinado con disolventes y tratamiento con tierras adsorbentes, dando lugar a productos finales que poseen una composición hidrocarbonada sustancialmente diferente a la del producto de partida, conteniendo una baja proporción de oxígeno, nitrógeno y azufre, exhibiendo propiedades dieléctricas adecuadas, buena resistencia al envejecimiento y otras características fisicoquímicas requeridas, con rendimientos siempre superiores a los obtenidos con los procedimientos conocidos hasta ahora.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de una materia prima obtenida por destilación de crudos petrolíferos con una viscosidad comprendida entre 1,5 y 4 cSt a 99°C y preferentemente entre 2,5 y 3,5 cSt a 99°C.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo preferente de una fracción de un crudo de Oriente Medio como materia prima.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por la utilización, en el tratamiento hidrogenante selectivo, de catalizadores constituidos por metales de los grupos VI y VIII en soportes neutros o ácidos, de elevada superficie interna y porosidad, a presiones comprendi---



das entre 80 y 350 atm., temperaturas de 300 a 450°C, velocidades espaciales de 0,3 a 3 volúmenes de hidrocarburos - por volumen de catalizador y por hora y caudales de gas hidrogenante de 200 a 2000 litros/por litro de fracción petrolífera expresados en condiciones normales.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por el empleo preferente de catalizadores constituidos por sulfuros de wolframio y níquel sobre alúmina o sulfuros de níquel y molibdeno sobre sílice-alumina a presiones de 120-240 atm., temperaturas de 330-400°C, velocidades espaciales de 0,6-2,0 volúmenes por volumen de catalizador y por hora y caudal de hidrógeno de 1000 litros normales por litro de aceite.

6. Procedimiento para la obtención de aceites aislantes no inhibidos para transformadores tal y como se indica en la Memoria de esta patente que consta de 13 hojas escritas por una sola cara y un dibujo.

Madrid, 21 Febrero 1969

Una firma manuscrita en tinta, que parece ser "Juan Carlos", con un sello circular encima.

364039

E.N. Calvo Sotelo (un gráfico)

