

378447

10 AB



378447

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLAS. C-10
SUBCLASE M

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y. 10017,

ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: "UN METODO PARA REFINAR UN MATERIAL PARA
ACEITE LUBRICANTE".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 815.233 del 10-4-69

378447

10 ABR 1970



1

Este invento se refiere al tratamiento de materiales para aceites lubricantes. Más especialmente, se refiere a un nuevo esquema de procesado mediante el cual los materiales para aceites lubricantes se convierten con buenos rendimientos en aceites lubricantes de gran calidad.

5

Existen varios procedimientos para la refinación de aceites lubricantes. Por ejemplo, se utiliza la refinación con disolventes para separar los compuestos aromáticos de IV bajo y las impurezas reactivas poniendo en contacto el aceite con un disolvente que disuelve preferentemente a los compuestos aromáticos. Como sustitutivo de la refinación con disolventes, se ha propuesto someter el material para aceite lubricante a unas condiciones de hidrotreatmento catalítico relativamente severas para la saturación de los compuestos aromáticos. Esto se realiza generalmente a una presión comprendida entre 1000 y 2000 psig (70 y 140 kg/cm² manométricos). Otra fase en la refinación de los materiales para aceites lubricantes es el desparafinado con disolventes para eliminar las parafinas de elevado punto de fusión y correspondientemente reducir el punto de vertido del aceite.

10

15

20

Esto se realiza agregando un disolvente preferente del aceite, enfriando y filtrando. Se ha empleado el contacto con arcilla para separar las materias de color arcilloso del aceite y producir un aceite de mejor color. La mejora del color también puede conseguirse por hidrogenación suave, por ejemplo, a temperaturas y presiones relativamente bajas a diferencia del tratamiento con hidrógeno para la saturación de aromáticos con objeto de mejorar el índice de viscosidad.

25

30

En la refinación convencional de aceites lubricantes,

378447

10



1 se realiza en primer lugar la operación de extracción con
disolventes para recuperar alrededor del 45-75 % de la car-
ga como aceite refinado y rechazar alrededor del 25-55 % de
la carga como extracto viscoso de color oscuro. Como el
5 extracto asciende a un porcentaje relativamente grande la
la carga y no es adecuado para mejorar de calidad por des-
parafinado o por contacto con arcilla o hidrogenación sua-
ve hasta un nivel de calidad satisfactoria para uso como
aceite lubricante, hasta la fecha la extracción con disol-
10 ventos ha sido el procedimiento más lógico y económico de
aplicar en primer lugar.

Por lo tanto, el refinador tiene la opción de sepa-
rar las materias coloreadas del aceite por hidrogenación
suave o tratamiento con arcilla y después reducir el punto
15 de vertido del aceite por desparafinado con disolvente o
siguiendo la refinación con disolvente de un desparafinado
con disolvente y después poniendo en contacto con arcilla
o sometiendo a hidrogenación suave. La elección entre estas
dos secuencias se realiza normalmente sobre la base de cual
20 de ellas es la más práctica para una refinería dada. Por
ejemplo, si hay que producir una parafina refinada termina-
da, puede seleccionarse el desparafinado antes de la hidro-
genación suave para permitir el tratamiento independiente
de la parafina. En este caso, deben utilizarse unas condi-
25 ciones diferentes en el aceite desparafinado de las que se
utilizarían si la hidrogenación precediera al desparafinado
con disolvente, en cuyo caso se encontraría presente parafi-
na en la carga del reactor de hidrogenación.

30 Un objeto del presente invento es proporcionar una
nueva secuencia para el tratamiento de materiales para acei-

378447



1
5
10
15
20
25
30

tes lubricantes para aumentar el rendimiento de aceites lubricantes de gran calidad. Otro objeto es producir aceites lubricantes de propiedades mejoradas, como el índice de viscosidad y el color. Otro objeto es reducir la cantidad de disolvente necesaria para la refinación con disolvente de un aceite lubricante particular. Estos y otros objetos resultarán evidentes para los expertos en la técnica en la siguiente descripción.

De acuerdo con este procedimiento, el material para aceite lubricante se somete en primer lugar a una hidrogenación suave, después el producto de hidrogenación es refinado con disolvente y a continuación es desparafinado el material refinado con disolvente. Hemos encontrado que mediante el procedimiento de este invento, los rendimientos de aceite refinado obtenidos en la fase de refinación con disolvente son del orden del 10 al 20 % más altos, basados sobre el volumen de carga a la zona de extracción, cuando se refinan hasta el mismo nivel de calidad, que cuando la refinación con disolvente no va precedida de hidrogenación suave. Además, en comparación con las materias crudas, los materiales hidrogenados suavemente tienen unos pesos específicos API más altos, unos índices de refracción más bajos y unos índices de viscosidad más elevados. El nuevo procedimiento también permite reducir la severidad de las condiciones de extracción con disolvente, con lo que pueden reducirse las dosis de disolvente de refinación cuando se cargan los materiales suavemente hidrogenados. Esto significa que en las unidades existentes puede ser aumentada la capacidad o bien que, en las unidades que hayan de ser construídas, se puede manejar la producción deseada con unida-

378447 10



1 des más pequeñas.

5 El procedimiento de este invento puede ser aplicado a cualquier material para aceite lubricante, tal como el destilado obtenido en la destilación a vacío de petróleo
5 crudo o en el desasfaltado de un residuo de vacío. Las fuentes de materiales para aceites lubricantes que pueden ser procesadas de acuerdo con el invento son el crudo de Texas Occidental, crudo de Louisiana, crudo de la Costa y similares. Una característica inesperada de este invento es que
10 las condiciones de hidrogenación suaves producen una respuesta aumentada a la refinación con disolvente no solamente en los materiales "limpios" ligeros, sino también en materiales relativamente sucios conteniendo por lo menos el
15 1 % de carbono Conradson como el residuo desasfaltado. Además, la combinación de una hidrogenación suave con N-metilpirrolidona como disolvente da lugar a productos de buen color, incluso cuando el material contiene más del 1 % de carbono Conradson.

20 La primera fase de este procedimiento es una hidrogenación suave. Tiene que ser diferenciada de la severa hidrorrefinación utilizada como sustitutivo de la extracción con disolvente para la saturación de aromáticos con objeto de mejorar el índice de viscosidad del aceite lubricante. Las
25 condiciones de hidrogenación suaves incluyen una presión no superior a 600 psig (42 kg/cm²), preferiblemente de 300-500 psig (21-35 kg/cm² manométricos). Las temperaturas pueden oscilar entre unos 575° y 800°F (302° y 427°C), siendo el intervalo preferido de 575-650°F (302-343°C). El hidrógeno
30 se introduce en la zona de reacción a un caudal de 300-5000

378447 10



1 SCFB (pies³ standard por barril de carga) (8490-141.500 li-
tros/barril) o más, siendo el caudal preferido de 500-2000
5 SCFB (14.150-56.600 litros/barril). Las velocidades espacia-
les (volúmenes de aceite por volumen de catalizador y por
hora) pueden oscilar entre 2,5 y 3 aproximadamente, de pre-
ferencia entre 0,5 y 1,5.

10 El catalizador utilizado en la fase de hidrogenación
suave comprende un componente hidrogenante contenido ventajosamente en un soporte inerte. Los componentes hidrogenantes adecuados son los metales del Grupo VIII o sus compuestos como los óxidos o sulfuros o mezclas de los mismos. Son ejemplos de metales del Grupo VIII el hierro, níquel, cobalto, platino y paladio. Ventajosamente se emplea el metal o compuesto del Grupo VIII en combinación con un metal del Grupo VI como molibdeno, wolframio o cromo o sus compuestos. El soporte del catalizador está constituido adecuadamente por un material refractario del tipo de óxidos orgánicos como sílice, alúmina, magnesia, titanía o sus mezclas. El soporte debe ser relativamente inerte y debe tener una actividad pequeña o incluso nula en las condiciones de reacción.

15 Los catalizadores especialmente adecuados son los que contienen de 2 a 8 % de cobalto o níquel y 5-20 % de molibdeno o 2-10 % de níquel y 10-30 % de wolframio, sobre el peso del compuesto catalizador total, sobre soporte de alúmina. Debido a la suavidad de las condiciones de hidrogenación, el rendimiento líquido de producto es prácticamente el 100 % de la carga.

25 El aceite suavemente hidrogenado es sometido después a refinación con un disolvente que posea afinidad por los hidrocarburos aromáticos y que como máximo sea solo parcial

378447

10



1 mente soluble en el aceite de manera que puedan formarse
dos fases, una fase extracto conteniendo el disolvente y
los aromáticos disueltos y una fase refinada. Los disolven-
tes adecuados son furfural, nitrobencono, dimetilformamida,
5 SO₂ líquido y similares. Los disolventes se utilizan gene-
ralmente a unas dosis de 100-600 % y a unas temperaturas
comprendidas entre 120 y 250°F (49 y 121°C), siendo las
condiciones preferidas unas dosis de 100-300 % y unas tem-
peraturas entre 120 y 180°F (49 y 82°C). Un disolvente es-
10 pecialmente adecuado es la N-metilpirrolidona que puede ser
utilizada a una temperatura más baja y a una dosis menor
que los otros disolventes mencionados anteriormente. Además,
la N-metil-2-pirrolidona es preferida por su estabilidad
química y su capacidad para producir aceites refinados de
15 un color aún más claro. Los otros disolventes antes mencio-
nados también tienen tendencia a producir aceites refinados
que tiene un color degradado y oscurecido.

Para mejorar el punto de vertido del aceite, el refi-
nado recuperado de la refinación con disolvente es sometido
20 a desparafinaje. El desparafinaje se efectúa generalmente
poniendo en contacto el refinado procedente de la extra-
cción con disolvente con un disolvente preferencial para se-
parar el material parafínico del no parafínico. Los disol-
ventes adecuados comprenden una mezcla de un hidrocarburo
25 aromático, como benceno, tolueno o xileno, con una alquil-
cetona conteniendo de 3 a 8 átomos de carbono, como aceto-
na, metil-etil-cetona, metil-propil-cetona y similares. Se-
gún el punto de vertido y las características de miscibili-
dad deseados, el disolvente puede contener alrededor de 40-
30 60 % de cetona y 60-40 % de hidrocarburo aromático. La dilu-

8
378447



1

ción es generalmente del orden de 1,5-5 partes de disolven
te por parte de aceite. La mezcla se enfría, se filtra y
se lava, seleccionando la temperatura de filtración de
5 filtración se realiza a una temperatura comprendida entre
+20°F y -30°F (-6,7°C y -34,4°C).

5

En el siguiente ejemplo, que se incluye con fines
ilustrativos solamente, el aceite 1 es un destilado ligero
derivado de un crudo de base mixto, el aceite 2 es también
10 un destilado ligero derivado de un crudo de Louisiana, el
aceite 3 es residuo desasfaltado de un crudo de Texas Oc-
cidental y el aceite 4 deriva de un crudo de base mixto.

10

En todos los casos, el catalizador de hidrogenación
contiene 2,3 % de níquel y 10,0 % de molibdeno (en forma
de óxido) sobre soporte de alúmina; el disolvente utiliza-
do en la fase de extracción con disolvente es N-metil-2-
pirrolidona y el utilizado en la fase de desparafinaje es
15 una mezcla que contiene 50 % de metil-etil-cetona y 50 %
de tolueno. Los datos para el tratamiento de los diversos
aceites se encuentran en la siguiente Tabla I.

15

20

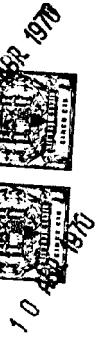
25

30

378447

TABLA I

	1		2		3		4	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Condiciones de hidrogenación								
Temperatura, °F (°C)	606 500 (260)	622 500 (260)	622 500 (260)	500 (260)	620 500 (260)	620 500 (260)	607 500 (260)	500 (260)
Presión, psig. (kg/cm ²)	0,49 (0,034)	0,50 (0,035)	0,50 (0,035)	0,50 (0,035)	0,50 (0,035)	0,50 (0,035)	0,50 (0,035)	0,50 (0,035)
Velocidad espacial, v/h/v.	1000 (28000)	576 (16301)	576 (16301)	536 (15169)	536 (15169)	536 (15169)	1000 (28000)	1000 (28000)
H ₂ , SCF B (litros/barril)								
Ensayos								
Peso específico, gAPI	23,9	26,2	28,0	29,2	25,1	25,3	20,7	23,4
Inflamación, COG, °F (°C)	460 (238)	405 (207)	385 (196)	395 (202)	555 (266)	500 (255)	525 (274)	490 (255)
Viscosidad SUS a 210°F (99°C)	56,6	52,5	42,7	42,1	123,5	108,4	132,1	115,8
Índice de viscosidad	77,0	85,0	81,0	88,0	86,5	91,0	66,5	70,0
Residuo carbonoso, %	0,23	0,07	0,03	0,01	1,48	0,97	1,60	1,27
Índice de refracción a 70°C	1,4668	1,4804	1,4718	1,4680	1,4870	1,4830	1,4970	1,4920
Refinación con disolvente								
Dosis, %	120	110	220	200	300	275	180	120
Temperatura °F (°C)	150 (54)	130 (54)	150 (54)	150 (54)	160 (71)	150 (66)	150 (66)	150 (66)
Rendimiento, % en volumen	73,8	78,2	65,2	70,6	70,7	76,2	68,7	76,9
Ensayos del aceite refinado								
Peso específico, gAPI	30,3	30,3	33,6	33,5	30,3	28,4	27,6	27,1
Inflamación COG, °F (°C)	44,5 (229)	43,5 (224)	40,5 (207)	40,5 (207)	570 (269)	550 (258)	-	550 (258)
Viscosidad SUS a 210°F (99°C)	51,0	50,6	41,2	41,2	105,6	100,0	84,1	90,9
Índice de viscosidad	105	99	109	111	1,48	102	96	95
Índice de refracción	1,4633	1,4639	1,4533	1,4532	1,4695	1,4696	1,4714	1,4714
Desparafinado con disolvente								
Relación de dilución	3:1	3:1	2,5:1	2,5:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Relación de lavado	2:1	2:1	2,1	2,1	2:1	2:1	2:1	2:1
Temperatura °F (°C)	0 (-32)	0 (-32)	-20 (-29)	-20 (-29)	-15 (-26)	-15 (-26)	0 (-32)	0 (-32)
Ensayos del aceite desparafinado								
Viscosidad SUS a 210°F (99°C)	55,6	55,2	43,3	43,6	102,2	105,6	107,6	105,6
Índice de viscosidad	89	90	96	103	95	96	78	82
Vertido °F (°C)	+10 (-12,2)	+10 (-12,2)	-	-	-5 (-20,6)	0 (-32)	+5 (-15,0)	+5 (-15,0)



378447

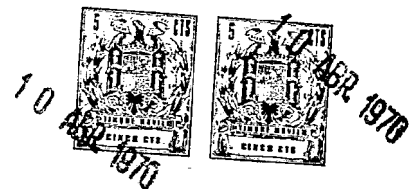
378447

TABLA I

	1		2	
	A	B	A	B
5	Condiciones de hidrogenación			
		606		622
	Temperatura, °F (°C)	500 (260)	500 (260)	500 (260)
	Presión, psig. (kg/cm ²)	0,49 (0,034)	0,50 (0,035)	0,50 (0,035)
	Velocidad espacial, v/h/v.	1000 (28000)	576 (16301)	576 (16301)
	H ₂ , SCF B (litros/barril)			
	Ensayos			
10	Peso específico, °API	23,9	26,2	28,0
	Inflamación, COC °F (°C)	460 (238)	405 (207)	385 (196)
	Viscosidad SUS a 210°F (99°C)	56,6	52,5	42,7
	Índice de viscosidad	77,0	85,0	81,0
	Residuo carbonoso, %	0,23	0,07	0,03
	Índice de refracción a 70°C	1,4868	1,4804	1,4718
	Refinación con disolvente			
15	Dosis, %	120	110	220
	Temperatura °F (°C)	130 (54)	130 (54)	130 (54)
	Rendimiento, % en volumen	73,8	78,2	65,2
	Ensayos del aceite refinado			
	Peso específico, °API	30,3	30,3	33,6
	Inflamación COC, °F (°C)	445 (229)	435 (224)	405 (207)
	Viscosidad SUS a 210°F (99°C)	51,0	50,6	41,2
	Índice de viscosidad	105	99	109
20	Índice de refracción	1,4633	1,4639	1,4533
	Desparafinado con disolvente			
	Relación de dilución	3:1	3:1	2,5:1
	Relación de lavado	2:1	2:1	2:1
	Temperatura °F (°C)	0 (-32)	0 (-32)	-20 (-29)
	Ensayos del aceite desparafinado			
25	Viscosidad SUS a 210°F (99°C)	55,6	55,2	43,3
	Índice de viscosidad	89	90	96
	Vertido °F (°C)	+10 (-12,2)	+10 (-12,2)	-

8447

TABLA I



378447

1		2		3		4	
A	B	A	B	A	B	A	B
	606		622		620		607
	500		500		500		500
	(260)		(260)		(260)		(260)
	0,49		0,50		0,50		0,50
	(0,034)		(0,035)		(0,035)		(0,035)
	1000		576		536		1000
	(28000)		(16301)		(15169)		(28000)
23,9	26,2	28,0	29,2	25,1	25,3	20,7	23,4
460	405	385	395	555	500	525	490
238)	(207)	(196)	(202)	(291)	(260)	(274)	(255)
36,6	52,5	42,7	42,1	123,5	108,4	132,1	115,8
77,0	85,0	81,0	88,0	86,5	91,0	66,5	70,0
),23	0,07	0,03	0,01	1,48	0,97	1,60	1,27
,4868	1,4804	1,4718	1,4680	1,4870	1,4830	1,4970	1,4920
120	110	220	200	300	275	180	120
130	130	130	130	160	150	150	150
(54)	(54)	(54)	(54)	(71)	(66)	(66)	(66)
73,8	78,2	65,2	70,6	70,7	76,2	68,7	76,9
30,3	30,3	33,6	33,5	30,3	28,4	27,6	27,1
445	435	405	405	570	550	-	550
229)	(224)	(207)	(207)	(299)	(288)	-	(288)
51,0	50,6	41,2	41,2	105,6	100,0	84,1	90,9
105	99	109	111	-	102	96	95
1,4633	1,4639	1,4533	1,4532	1,4695	1,4696	1,4714	1,4714
	3:1	2,5:1	2,5:1	3:1	3:1	3:1	3:1
	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
0	0	-20	-20	-15	-15	0	0
(-32)	(-32)	(-29)	(-29)	(-26)	(-26)	(-32)	(-32)
55,6	55,2	43,3	43,6	102,2	105,6	107,6	105,6
89	90	96	103	95	96	78	82
-10	+10	-	-	-5	0	+5	+5
-12,2)	(-12,2)	-	-	(-20,6)	(-32)	(-15,0)	(-15,0)

378447



1

5

10

15

20

25

30

Puede observarse que los aceites hidrogenados suavemente tienen unos pesos específicos API mayores, unos índices de refracción más bajos y unos índices de viscosidad más altos que los materiales de carga. Los aceites hidrogenados suavemente son también materiales de carga mejorados para la extracción con disolvente, dando lugar a unos aumentos de rendimiento de hasta el 10 % cuando se refina hasta el mismo nivel de calidad. Esto se cumple incluso cuando se utilizan materiales de carga que contienen más del 1 % de carbono Conradson. Además, la combinación de una hidrogenación suave seguida de extracción utilizando N-metilpirrolidona como disolvente da lugar a productos acabados de buen color.

Como la fase de hidrogenación se realiza a una presión tan baja, este procedimiento tiene ventajas sobre los procedimientos de la técnica anterior. En una realización específica de este invento, se fracciona un aceite crudo para producir una nafta, se recupera el material para aceite lubricante de la fracción más pesada que la nafta por destilación a vacío o por desasfaltado del residuo o por ambos métodos, la nafta es reformada catalíticamente y el hidrógeno efluente, sin represurización ni purificación, es utilizado para la hidrogenación suave del material para aceite lubricante. Ventajosamente, el hidrógeno reformador puede ser utilizado en la fase de hidrogenación suave, por una sola vez, y devuelto a la corriente de reciclado de reformador.

Pueden realizarse otras modificaciones del invento tal como ha sido descrito sin apartarse del espíritu y alcance del mismo y, por lo tanto, solamente deben imponerse

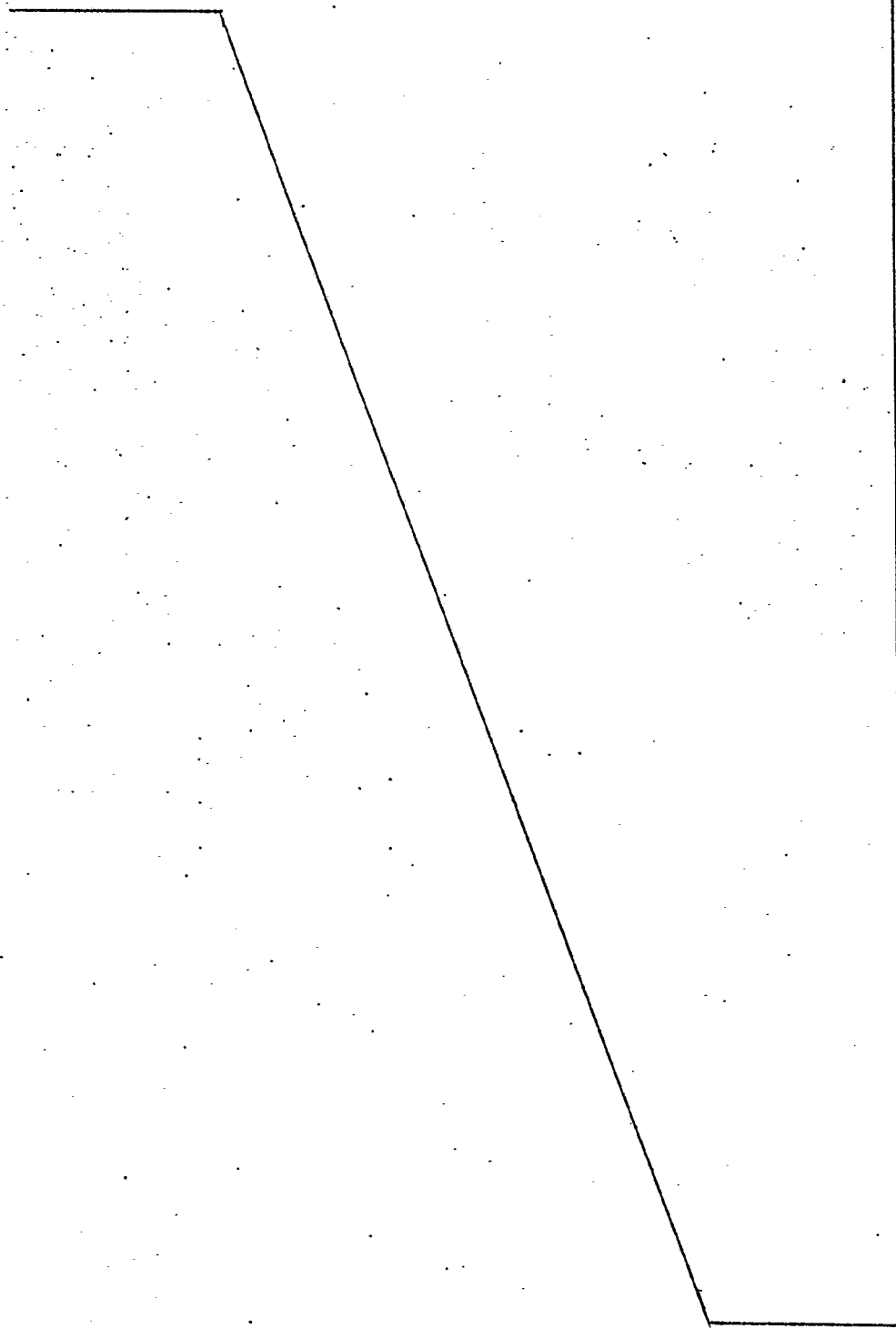
378447



1 las limitaciones indicadas en las reivindicaciones del
apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

5
10
15
20
25
30



-12-
378447



ABR. 1970

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25

1. Un método para refinar un material para aceite lubricante que consiste en pasar dicho material para aceite lubricante en contacto con un catalizador de hidrogenación bajo condiciones de hidrogenación suaves, que consisten en una temperatura comprendida entre 575° y 800°F (302° y 417°C) y una presión comprendida entre 250 y 600 psig (17,6 y 42 kg/cm^2 manométricos), para obtener un rendimiento líquido de producto del 100 % prácticamente, someter el producto de hidrogenación resultante a extracción con disolvente a una temperatura comprendida entre unos 120° y 250°F (49 y 121°C) con un disolvente que posea afinidad por los hidrocarburos aromáticos, a una relación en volumen de disolvente a aceite comprendida entre 1:1 y 6:1, para producir un extracto rico en aromáticos y un refinado pobre en aromáticos y desparafinar el refinado utilizando como disolvente una mezcla que comprende una alquil-cetona de 3 a 8 átomos de carbono y un hidrocarburo aromático seleccionado entre el grupo formado por benceno, tolueno y xileno.

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrogenación comprende níquel y molibdeno.

3. Un métodos según las Reivindicaciones 1 o 2, en el que el disolvente que tiene afinidad por los aromáticos comprende N-metilpirrolidona.

4. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la temperatura para la extracción con disolvente está comprendida entre 120° y 180°F (49° y 82°C).

5. Un método según cualquiera de las precedentes rei

30



378447



BR. 1970

1 vindicaciones, en el que el disolvente de desparafinado
comprende metil-etil-cetona y tolueno.

5 6. Un método según cualquiera de las precedentes
reivindicaciones, en el que la temperatura de hidrogenación
no es superior a 650°F (343°C) y la presión de hidrogenación
no es mayor de 500 psig (35 kg/cm² manométricos).

7. Un método según cualquiera de las precedentes
reivindicaciones en el que el material para aceite lubricante
contiene un 1 % como mínimo de carbono Conradson.

10 8. Un método según cualquiera de las precedentes
reivindicaciones, en el que la relación en volumen de disolvente
a aceite está comprendida entre 1:1 y 3:1.

15 9. Un método según cualquiera de las precedentes
reivindicaciones, en el que el material para aceite lubricante
es obtenido por fraccionamiento de un aceite de petróleo
crudo para recuperar una fracción de nafta del mismo,
recuperación de un material para aceite lubricante de
la fracción más pesada que la nafta, reformación catalítica
de la fracción de nafta, separación del efluente reformador
de una corriente rica en hidrógeno y paso de dicho material
para aceite lubricante en contacto con un catalizador
de hidrogenación, en presencia de una porción como
mínimo de dicha corriente rica en hidrógeno.

20 10. Un método según la reivindicación 9, en el que
la presión en la zona de hidrogenación es prácticamente
igual a la presión en la zona de reformación catalítica.

25 11. Un método según las Reivindicaciones 9 o 10,
en el que la corriente rica en hidrógeno es pasada a través
de la zona de hidrogenación de una sola vez.

30 12. Se reivindica por último, como objeto sobre el



10 APR. 1970

378447

1 que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN METODO PARA REFINAR UN MATERIAL PARA ACEITE LUBRICAN-
TE".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva, que consta de catorce
páginas mecanografiadas.

Madrid, 10 Abril 1970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30