

403987



403987

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P.- 51.306
U.S. Patent 3.658.692

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

A nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad norteamericana

Int. Cl.²: C10G

con domicilio en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos
de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN ACEITE BLANCO"

(Clase Internacional C10g)

403987



Los aceites blancos son aceites muy refinados derivados del petróleo que han sido extensamente tratados con el fin de eliminar virtualmente compuestos de oxígeno, nitrógeno y azufre e hidrocarburos reactivos tales como hidrocarburos aromáticos. Los aceites blancos entran dentro de dos clases, a saber: aceites blancos técnicos que son utilizados en productos cosméticos, para lubricación de géneros textiles, en aceites de base o vehículo para insecticidas, etc., y los aceites blancos farmacéuticos todavía más altamente refinados que son utilizados en composiciones de drogas o medicinas, para alimentos y para la lubricación de maquinaria de manipulación de alimentos. Para todas estas aplicaciones los aceites blancos deben ser químicamente inertes e incoloros, inodoros e insípidos.

El método convencional de producir aceites blancos comprende refinar aceites de petróleo con ácido sulfúrico. El ácido elimina impurezas y compuestos reactivos por reacción química y por solvatación. El tratamiento con ácido es costoso ya que da como resultado bajos rendimientos de producto y produce grandes cantidades de lodo y ácido agotado que debe ser desechado, juntamente con arcilla agotada utilizada para el tratamiento del producto con el fin de eliminar vestigios de sulfonatos y productos similares.



403987

Es sabido producir aceites semirrefinados por medio de métodos de extracción, con subsiguiente hidrogenación de los productos refinados, aunque no se pueden cumplir por medio de tales técnicas las especificaciones de alta calidad requeridas por los aceites blancos. Así, es sabido que aceites seleccionados se pueden extraer con disolventes para obtener un producto refinado de bajo contenido de compuestos aromáticos, y que el producto refinado puede ser sometido a hidrogenación en la presencia de un catalizador de hidrosulfuración activo para saturar o destruir compuestos heterocíclicos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno con el fin de producir un aceite semirrefinado, o un aceite que se aproxima a, pero no cumple, las especificaciones para los aceites blancos. Las especificaciones para los aceites blancos son bastante difíciles de cumplir, ya que tales aceites deben tener un color de \pm 30 Saybolt, y deben pasar positivamente el Ensayo de Absorción de UV (ASTM D-2008) y el Ensayo de Acido Caliente USP (ASTM D-565).

No obstante, un objeto principal del presente invento es orillar estas y otras dificultades de la técnica anterior y, en particular, proporcionar un procedimiento nuevo y mejorado, o una combinación de procedimientos nuevos y mejorados, para preparar aceites blancos, que eliminen cualquier necesidad de tratamiento con áci-

3-7-72

403987



do.

Un objeto más es proporcionar un procedimiento para producir aceites blancos de elevada estabilidad a partir de productos destilados crudos y aceites semirrefinados con buen rendimiento que contienen concentraciones muy insignificantes, si las hay, de compuestos aromáticos y de azufre, nitrógeno y oxígeno.

Un objeto específico es el de proporcionar un procedimiento combinado que incluye una sucesión de etapas para preparar aceites semirrefinados y el tratamiento subsiguiente de dichos aceites en presencia de catalizadores complejos de elevada actividad, en condiciones apropiadas, para completar esencialmente la saturación de los compuestos aromáticos con el fin de producir aceites blancos con elevado rendimiento.

Estos y otros objetos se logran de acuerdo con el presente invento que crea un procedimiento que comprende tratar aceites de petróleo de margen de ebullición y viscosidad apropiados, incluyendo productos destilados crudos y aceites semirrefinados, y refinar los últimos hasta que se cumplan las especificaciones para los aceites blancos por medio de hidrogenación con catalizadores complejos de metales de transición soportados, de elevada actividad, en condiciones de hidrogenación. El catalizador complejo se forma depositando una

3-7-72

403987



sal de metal de transición a partir de una solución sobre un material de soporte apropiado y activando la sal con un compuesto organometálico soluble en líquido.

Los productos destilados crudos y los aceites semirrefinados de margen de ebullición y viscosidad apropiados, proporcionan materias primas de alimentación apropiadas para utilizarse en la preparación de aceites blancos por contacto con los catalizadores complejos de elevada actividad en condiciones de hidrogenación. Las materias primas de alimentación pueden obtenerse por tratamiento convencional que comprende: (a) extraer con disolvente un aceite lubricante o producto destilado crudo para obtener un producto refinado; (b) tratar el producto refinado con hidrógeno sobre un catalizador de hidrodeshulfuración activo en condiciones apropiadas para reducir el contenido de azufre, y luego (c) destilar el producto tratado con hidrógeno, bajo vacío, para eliminar con la fracción de cabezas una fracción de bajo punto de ebullición, al tiempo que se recupera una fracción de aceite semirrefinado de bajo contenido de azufre, de más elevado punto de ebullición. De modo apropiado, por ejemplo, un aceite de petróleo obtenido por destilación, que hierve en el margen de 204°C a 552°C y tiene una viscosidad de aproximadamente 35 a 2500 SSU a 38°C, puede ser extraído con un disolvente apropiado para hidrocar-

3-7-72

403987



buros aromáticos, por ejemplo, fenol, furfural ó SO_3 para producir un producto refinado que hierve en el margen de aproximadamente 204°C a 552°C. El producto refinado puede ser hidrogenado, si se desea o es necesario, con un catalizador de hidrodesulfuración convencional para producir un aceite con bajo contenido de azufre que contiene, preferiblemente, menos de aproximadamente 5 ppm de azufre. Este aceite, o materia prima de alimentación, puede ser luego revalorizado hasta cumplir las especificaciones para los aceites blancos por medio de una segunda hidrogenación en presencia de un complejo catalizador de elevada actividad formado por una sal de metal de transición sobre soporte, activada con un compuesto organometálico soluble en líquido.

Materias primas de alimentación apropiadas para la conversión en aceites blancos sobre los catalizadores complejos de elevada actividad son las que hierven dentro de un margen de aproximadamente 204°C a 552°C, siendo preferido uno más elevado, desde aproximadamente 343 a 552°C. Aunque se pueden utilizar materias primas de alimentación de mayor punto de ebullición, esto no es generalmente deseable, dado que las condiciones del procedimiento deben ser aumentadas en su severidad hasta un grado impracticable. La viscosidad oscila preferiblemente entre aproximadamente 30 y aproximadamente 2500 SSU a ...



403987

38°C y de modo más preferible entre aproximadamente 35 y 500 SSU a 38°C, pero la viscosidad puede ser controlada con facilidad, por ejemplo, por destilación para eliminar las fracciones más volátiles. El contenido de compuestos aromáticos de la alimentación inicialmente tratada no es crítico dado que la concentración de los compuestos aromáticos puede ser reducida a un nivel aceptable por medio de extracción e hidrogenación previa, pero el contenido de compuestos aromáticos de la materia prima de alimentación directamente utilizada para el tratamiento y la hidrogenación con el catalizador complejo no deberá preferiblemente, ser mayor de aproximadamente 5%, basado en el peso de la materia prima de alimentación, y de modo más preferible es menor.

Los procedimientos convencionales de extracción con disolvente pueden ser utilizados para disminuir el contenido de hidrocarburos aromáticos del aceite. Por ejemplo, una extracción preferida con fenol a una temperatura dentro del margen de 38 a 149°C y a una presión dentro del margen entre aproximadamente la presión ambiente y 7 kg/cm² manométricos proporciona un medio apropiado para la eliminación de compuestos aromáticos. De modo apropiado, se emplea en la extracción desde aproximadamente 50 a 500% del disolvente, basado en el peso del aceite.

El producto refinado es hidrogenado en con-



403987

5 diciones relativamente severas para eliminar los compues-
tos heterocíclicos, y en particular para reducir el con-
tenido de azufre del aceite, preferiblemente a menos de
alrededor 5 ppm de azufre. Condiciones de hidrogenación
10 apropiadas incluyen temperaturas dentro del margen de apro-
ximadamente 204 a 427°C, y preferiblemente dentro del mar-
gen de aproximadamente 316 a 371°C.; presiones dentro del
margen de aproximadamente 70 a 700 kg/cm² manométricos y
preferiblemente dentro del margen de aproximadamente 35
15 a 350 kg/cm² manométricos; velocidades espaciales dentro
del margen de aproximadamente 0,1 a 10 V/hora/V, prefe-
riblemente dentro del margen de aproximadamente 0,1 a
aproximadamente 2 V/hora/V; y caudales de oxígeno de
aproximadamente 120 a 2400 litros en condiciones norma-
20 les/litro de alimentación y preferiblemente caudales de
hidrógeno de aproximadamente 240 a 1200 litros en condi-
ciones normales/litro de alimentación. Catalizadores
apropiados para tratamiento con hidrógeno comprenden uno
o más metales para hidrogenación soportados sobre un ma-
25 terial de soporte apropiado. Los metales se encuentran
en la forma de óxidos metálicos o sulfuros metálicos.
Sales de metales del grupo VI y del grupo VIII son los
componentes preferidos de hidrogenación. Específicamente,
se utilizan óxidos o sulfuros de molibdeno, wolframio,
cobalto, níquel y hierro. Alúmina, alúmina con un conte-

403987



nido de 1 a 10% en peso de sílice, bauxita, kieselguhr, etc., son materiales de soporte preferidos. Los catalizadores más preferidos son molibdato de cobalto sulfurado o molibdato de níquel sulfurado sobre alúmina o sílice-alúmina. El catalizador puede ser dispuesto para la puesta en contacto con un lecho fijo para contacto en fase líquida o en fase mixta. Esta primera etapa de hidrogenación cumple diversas funciones, incluyendo hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidrogenación, saturación de olefinas, alguna saturación de anillos hidrocarbonados aromáticos, etc., Los aceites hidrorrefinados o semirrefinados pueden ser destilados para eliminar los compuestos más volátiles, si se desea, con el fin de ajustar la viscosidad y la densidad de acuerdo con las exigencias del mercado.

Las materias primas de alimentación, o materias primas de base para aceites blancos, pueden ser hidrogenadas en presencia de los catalizadores complejos de elevada actividad con el fin de producir aceites blancos. Las presiones, las velocidades espaciales y los caudales de hidrógeno son esencialmente los mismos que en la primera etapa de hidrogenación, en la que se emplean sales de metales para hidrogenación, de los grupos VIB y VIII, aunque las temperaturas son generalmente menores. De modo preferible, la temperatura empleada en la hidro-

403987



5 genación de las materias primas de alimentación con los catalizadores complejos de elevada actividad oscila entre aproximadamente 176°C y 316°C, y de modo todavía más preferible entre aproximadamente 246 y 274°C. Los catalizadores complejos de elevada actividad son preparados mediante las etapas de impregnar un soporte con una solución de un compuesto soluble en líquido de un metal de transición, preferiblemente un metal del grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos; y luego activar la especie metálica soportada con una solución de un compuesto organometálico, uno de cuyos constituyentes metálicos está seleccionado de los grupos I, II y III de la Tabla Periódica de los Elementos. La sal de metal de transición o del grupo VIII puede ser disuelta en un medio acuoso o no acuoso para formar la solución, dependiendo de la naturaleza específica y del carácter de la sal. Preferiblemente, se utiliza una forma soluble en agua de la sal, y al haberse efectuado la impregnación del soporte, las etapas de activación subsiguientes incluyen: tratar térmicamente el soporte impregnado de manera suficiente para formar un complejo de una especie del metal en la superficie del soporte y eliminar líquido y oxígeno adsorbido; activar el complejo metálico soportado poniéndolo en contacto con un compuesto organometálico soluble en líquido, uno de cuyos constituyentes metálicos se selecciona de

403987



los grupos I, II y III de la Tabla Periódica de los Elementos, y tratar el complejo metálico soportado activado con el fin de eliminar materia volátil.

5 Se puede formar una unión química de elevada tenacidad entre la superficie de ciertos tipos de soportes y metales de transición o del grupo VIII, de la Tabla Periódica de los Elementos particularmente hierro, cobalto y níquel, cuando éstos últimos son aplicados a los soportes en forma de soluciones del metal deseado, y son tratados térmicamente. La especie soportada, o producto formado por el tratamiento térmico es alterado químicamente y activado adicionalmente por tratamiento con compuestos organometálicos solubles en líquido, en que el constituyente metálico del compuesto se selecciona de los grupos I, II y III de la Tabla Periódica de los Elementos.

10 Diversos disolventes son apropiados para disolver sales metálicas, estando incluida el agua que es particularmente apropiada para la aplicación de la sal de metal de transición o del grupo VIII sobre el soporte. En la sucesión de etapas del procedimiento, en cualquier caso, un soporte es impregnado primeramente con una especie soluble en disolvente o soluble en agua de una sal de metal de transición o del grupo VIII, preferiblemente hierro, cobalto y níquel, por puesta en contacto o inmer-

403987

11 JUL.



5
sión del soporte en una solución orgánica o acuosa de una sal del metal deseado. De manera apropiada, el soporte es impregnado con una cantidad entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20% de metal, y preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10% de metal, basado en el peso total del metal depositado y del soporte.

10
La utilización de agua para efectuar la unión química es particularmente importante en la impregnación de los soportes con las sales solubles en agua del deseado metal del grupo VIII. Incluso el hierro ha producido un catalizador excepcionalmente activo cuando es aplicado sobre el soporte en la forma de sales disueltas en solución acuosa. Ilustrativos de sales solubles en agua, útiles para la aplicación de los metales deseado, son halogenuros, por ejemplo cloruro férrico, cloruro ferroso, cloruro cobaltoso, cloruro de níquel, bromuro de níquel, fluoruro de níquel, sulfatos, por ejemplo sulfato férrico, sulfato amónico y ferroso, sulfato de níquel, sulfato cobaltoso, nitratos, por ejemplo nitrato cobaltoso, nitrato de níquel, nitrato férrico, sales solubles en agua de ácido carboxílico, por ejemplo acetato cobaltoso, acetato de níquel, acetatos, formiatos, propionatos férricos o ferrosos, y fosfatos solubles en agua y compuestos similares. Ejemplos de sales útiles para la aplicación por disolución en disolventes orgáni-

15
20
25

403987



puede ser impregnado de nuevo y nuevamente secado, o
parcialmente secado. El tratamiento térmico, por si mis-
mo, puede ser conducido en etapas múltiples, si se desea.
El soporte impregnado, para facilitar la manipulación,
5 puede ser sometido por lo tanto a un primer tratamiento
térmico bastante suave con el fin de secar el soporte y
luego, en una segunda etapa, a un tratamiento más severo
para producir el cambio químico deseado en la superficie.
En la formación de dichos catalizadores, catalizadores
10 con soporte tal como se suministran por los fabricantes
de catalizadores comerciales, por ejemplo hierro, cobal-
to o níquel, sólo o en combinación con otros metales
tales como molibdeno, wolframio o similares, pueden ser
sometidos también tales tratamientos con el fin de trans-
15 formarlos en catalizadores de elevada actividad.

Soportes apropiados son los óxidos de los
grupos II, III, IV, V y VIB de la Tabla Periódica de los
Elementos, aunque se prefieren los óxidos de los grupos
II, IIIA y IVB. Los óxidos de metales del grupo IIIA,
20 particularmente el óxido de boro y la alúmina, se prefie-
ren de modo especial. En efecto, los soportes de alúmi-
na son bastante sobresalientes desde un punto de vista
de eficacia y costo y se encuentran fácilmente asequibles.
La alúmina exenta de sílice se ha encontrado que es es-
25 pecialmente apropiada, aunque también son muy activas



403987

combinaciones de alúmina y sílice de los tipos utilizados para catalizadores de craqueo. También son eficaces óxidos de metales del grupo II, tales como óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio
5 y óxido de bario y también los óxidos de metales del grupo IV, por ejemplo óxido de titanio y óxido de zirconio, óxidos de metales del grupo V, por ejemplo óxido de vanadio; y carbón activado y coque. También son útiles ciertas arcillas naturales, tierras de diatomeas, por ejemplo
10 kieselguhr, y otros soportes.

El soporte impregnado es activado por tratamiento con un compuesto organometálico, apropiadamente una solución en hidrocarburos de un compuesto organometálico, uno de cuyos constituyentes metálicos se selecciona
15 de los grupos I, II y III, o más preferiblemente de los grupos IA, IIB y IIIA con números atómicos que oscilan entre 3 y 30, de la Tabla Periódica de los Elementos. De modo apropiado, los compuestos incluyen los que tienen la fórmula: $M(R_n)X$ en que M es un metal de los grupos I,
20 II ó III, y preferiblemente un metal de los grupos IA, IIB ó IIIA que tiene un número atómico de 3 a 30; R es hidrógeno o un radical orgánico o hidrocarbonado monovalente, preferiblemente etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo
25 y bencilo; X está seleccionado del grupo que consiste



403987

en halógeno, R_1 , en donde R_1 es un radical hidrocarbóna-
do tal como se ha descrito arriba para R, y OR_1 ; y n es
un número entero que oscila entre 1 y 2. Los grupos R
(y R_1) pueden ser iguales o diferentes, estar sustitui-
5 dos o no sustituidos, ser saturados o insaturados, y pue-
den ser alcoholo, arilo, alcoholarilo, aralcoholo o ci-
cloalcoholo. Dichos grupos incluyen, por ejemplo, metilo,
etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, sec-butilo, ter-
-butilo, n-amilo, isoamilo, heptilo, n-octilo, n-dodecilo,
10 y similares; 2-butenilo, 2-metil-2-butenilo y similares;
ciclopentil-metilo, ciclohexiletilo, ciclohexilpropilo y
similares; 2-feniletilo, 2-fenilpropilo, 2-naftiletilo,
metil-naftiletilo y similares; ciclopentilo, ciclohexilo,
2,2,1-bicicloheptilo y similares; metilciclohexilo, di-
15 metilciclohexilo, 5-ciclopentadienilo, y similares; fe-
nilciclopentilo, y similares; fenilo, tolilo, xililo,
etilfenilo, xenilo, naftilo, ciclohexilfenilo y simila-
res. En general, un grupo R puede contener hasta aproxima-
damente 20 átomos de carbono. M está seleccionado de me-
20 tales tales como litio, magnesio, calcio, estroncio,
zinc, cadmio, boro y aluminio.

Agentes activadores preferidos son los Al
 R_3 ó productos del aluminio trisustituidos por alcoholo,
particularmente los que contienen grupos alcoholo que tie-
25 nen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, y más



403987

particularmente los que contienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, especialmente grupos alcohilo lineales. Ilustrativos de tales compuestos, que contienen hasta aproximadamente 36 átomos de carbono en la molécula, son trimetil-aluminio, trietil-alumihio, tri-n-butil-aluminio, tri-n-hexil-aluminio, tridodecil-aluminio y similares.

La activación se puede llevar a cabo con compuestos alcohilmetálicos puros o diluidos en fase líquida o en fase de vapor. Diluyentes hidrocarbonados de los tipos parafínico, cicloparafínico o aromático son enteramente apropiados y el compuesto alcohilmetálico puede estar presente en concentraciones de 5% a 50% en el diluyente. Una solución de aproximadamente 20% de trietilaluminio en un diluyente parafínico es un sistema activador preferido. La reacción de activación es bastante exotérmica y puede ser deseable eliminar el calor de la activación. La temperatura durante la etapa de activación es mantenida dentro del margen de desde aproximadamente -51°C a aproximadamente 260°C, preferiblemente desde aproximadamente 38°C hasta aproximadamente 93°C. La proporción molar de agente formador de complejos (en términos, por ejemplo, del aluminio al metal de transición o del grupo VIII) oscila entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 15:1. Tiene lugar una considerable li-

403987

11 JUL



beración de gas durante la activación, y estos gases son normalmente evacuados por ventilación desde el sistema. Se deja que la activación se desarrolle hasta que ya no se observe reacción, generalmente durante 0,5 horas hasta
5 2 horas en contacto con al menos algún exceso de compuesto alcoholmetálico.

Después de la etapa de activación, el líquido en exceso puede ser evacuado del catalizador, si se desea. En cualquier caso, es necesario eliminar el agente
10 activador organometálico no reaccionado, subproductos no fijados y compuestos volátiles a partir del catalizador. Esto se puede efectuar por cualquier método apropiado tal como lavado, secado o similar, pero preferiblemente el catalizador activado es sometido a tratamiento térmico a
15 temperaturas suficientes para secar a fondo y acondicionar el catalizador. Es necesario un tratamiento térmico para la activación. Preferiblemente, el tratamiento térmico se conduce en una atmósfera no reactiva o de hidrógeno a temperaturas que oscilan entre aproximadamente
20 121°C y aproximadamente 427°C, y de modo más preferible entre aproximadamente 38°C y aproximadamente 260°C, durante periodos que llegan hasta de 24 horas, y preferiblemente durante alrededor de 0,5 a alrededor de 4 horas, de modo más preferible de alrededor de 1 a aproximadamente
25 2 horas. Se puede utilizar también un vacío completo o

403987



parcial para ayudar a la eliminación del disolvente en exceso y de compuestos alcohólicos organometálicos en exceso.

5 La naturaleza exacta del complejo formado en la etapa de activación no es conocida, pero se cree que esta etapa produce una unión de metal a metal entre la especie metálica de la sal y la especie metálica de la que está formada el soporte. Por ejemplo, en la activación de una sal de níquel impregnada sobre un soporte de alúmina, se cree que el níquel queda unido a lugares activos situados sobre el soporte, probablemente a aluminio. La especie de metal de transición o del grupo VIII, por lo tanto, queda altamente dispersada en forma atómica en lugar de en forma de cristalitas en masa
10 tal como ocurre en los catalizadores convencionales, produciendo un catalizador de hidrogenación de elevada actividad y estable.

Los siguientes ejemplos demuestran las características más sobresalientes y proporcionan una mejor comprensión del invento. En los ejemplos que siguen inmediatamente, se emplea un catalizador de níquel de tipo comercial en la hidrogenación de la materia prima de alimentación, o de una materia prima de base para aceites blancos, a causa de su actividad elevada conocida y estos
20 resultados son comparados "pari passu" con el procedimiento

403987



to de este invento bajo condiciones similares, con un catalizador similar excepto que el catalizador es activado con una especie preferida de compuesto organometálico.

5 Los ejemplos que siguen inmediatamente ilustran primero un método de preparar catalizadores complejos de metal de transición o del grupo VIII.

EJEMPLO 1.

10 Aproximadamente 39 g de acetilacetonato de níquel son disueltos en 350 cm³ de tolueno caliente. 75 g de alúmina activada de tamaño de desde 841 micras a 1,68 mm son añadidos a la solución. El disolvente es evaporado por calentamiento. 86,5 cm³ de triisobutilaluminio en 260
15 cm³ de n-heptano se añaden al soporte impregnado con níquel. La proporción atómica de aluminio a níquel es de 2,5 : 1. El complejo de níquel es calentado en una corriente de hidrógeno a 316°C con el fin de eliminar el disolvente y producir un catalizador que contiene aproxima-
20 damente 10% en peso de níquel.

EJEMPLO 2.

25 Se prepara un catalizador de níquel convencional reduciendo un catalizador de níquel comercial que

403987

11 JUL



5 contiene 44% en forma del hidrato, extendido sobre kieselguhr. La reducción se logra calentando 100 cm³ del catalizador en una corriente de hidrógeno a 316°C, 56 kg/cm² y 56 litros en condiciones normales/hora a lo largo de 20 horas.

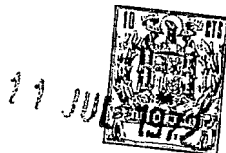
10 Los catalizadores de los Ejemplos 1 y 2 son ensayados a título comparativo en el mismo reactor. Las materias primas de alimentación, o materias primas de base para aceites blancos, son productos destilados de aceites lubricantes naftánicos extraídos con un no di-
15 solvente, previamente hidrodeshulfurados, a 371°C y a 105 kg/cm² manométricos en presencia de un catalizador de molibdato de cobalto con el fin de reducir el contenido de azufre del aceite a menos de 2 partes por millón. Las condiciones para el tratamiento de hidroacabado son
20 260°C, 140 kg/cm² manométricos, 0,25 V/hora/V y 720 litros en condiciones normales/litro de hidrógeno.

20 Cuatro ensayos, bastante rigurosos en su naturaleza, se utilizan para averiguar la extensión de hidrogenación de la materia prima de alimentación para aceites blancos. Estos ensayos son:

- a: color Saybolt;
- b: porcentaje de aromáticos, determinado por cromatografía en líquido sobre un adsorbente de gel de sílice;

25

403987



c: coeficiente de absorción de UV del aceite a 270-278 M μ expresado como:

5

$$\left(\frac{\text{Log } I_0/I}{\text{Concentración x longitud de trayectoria}} \right)$$

véase Haenne y otros, Journal of the O.A.O.C., volumen 43, número 1, páginas 92-95 (1960), acerca de absorción de UV medida según las normas ASTM D-2008 y ASTM D-2269, y

d: el ensayo en cuanto a sustancias carbonizables, norma ASTM D-565, también conocido como el Ensayo del Acido Caliente.

15 Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla I que describe la preparación satisfactoria de aceites blancos de calidad técnica cuando se utiliza el procedimiento de este invento.

20 La tabla I muestra por lo tanto los resultados obtenidos con los dos catalizadores para una materia prima de alimentación de baja viscosidad (alimentación A, que tiene una viscosidad a 38°C de 75 SSU). El ensayo, bastante insensible, con cromatografía sobre gel de sílice muestra que los productos procedentes de hidrogenación con ambos catalizadores no contienen esencialmen

25

403987



te compuestos aromáticos. Los ensayos, más sensibles, de absorción de UV y del Acido Caliente, que son necesarios para revelar el muy bajo contenido de compuestos aromáticos con el fin de determinar si los productos pueden satisfacer o no las rígidas especificaciones de elevada calidad requeridas por los aceites blancos, sin embargo, muestran que el complejo de níquel proporciona un producto que contiene vestigios considerablemente menores de compuestos aromáticos que el producto que se obtiene cuando se utiliza el catalizador convencional de níquel reducido. La diferencia es profunda, y bastante importante para los productos que están proyectados para utilizarse como aceites blancos.

15

20

25

3-7-72

- 23 -

403987



TABLA I

	Alimenta- ción A	Catalizador	
		Complejo de ní- quel	Níquel reducido comercial
5			
	Temperatura, °C.	260	260
	Presión, kg/cm ² mano- métricos	140	140
10	Velocidad espacial, VEHL	0,25	0,25
	Caudal de H ₂ , litros en condiciones norma- les/litro	720	720
15	Datos investigados		
	Viscosidad a 38°C, SSU	74,8	74,2
	Color, Saybolt	*18 $\frac{1}{4}$ TR	+33
	Compuestos aromáticos, porcentaje en peso	10,7	Nada
20	Absorción de UV 270- -278 mμ.l/g. cm	0,290	0,0014
	Sustancias carbonizables		
	ASTM D-565, color número Negro	7	> 20

(*) Tag Robinson.

25

3-7-72

403987



5 El mismo ensayo comparativo se lleva a cabo con una alimentación de aceite lubricante nafténico de elevada viscosidad semirrefinado (alimentación B) que tiene una viscosidad a 38°C de 478 SSU. Los resultados de ensayo están mostrados en la Tabla II.

40 Todos los cuatro ensayos demuestran, tal como se muestra haciendo referencia a la Tabla II, la superioridad del catalizador complejo de níquel para proporcionar aceites blancos de calidad técnica de elevada pureza. Por lo tanto, el procedimiento del invento proporciona un medio eficaz para producir aceites blancos de calidad ajustada a las especificaciones.

15 El siguiente ejemplo demuestra todavía con más detalle que incluso productos que satisfacen las especificaciones para aceites blancos de calidad farmacéutica pueden ser producidos llevando a la práctica este invento.

20 EJEMPLO 3.

En la Tabla III, se dan nuevamente datos que comparan el procedimiento de este invento que utiliza un catalizador complejo de níquel con otro que utiliza un catalizador de níquel comercialmente asequible. El ejemplo muestra también una sucesión preferida de etapas

403987



de tratamiento que implica extracción con disolvente para producir una mayor calidad de alimentación semirrefinada.

Se prepara un producto destilado de grado pesado de Tia Juana (454-565°C un rendimiento de 60,6-
5 -71,9% con relación al crudo), y se le extrae con fenol para producir un producto refinado en un rendimiento de 40 a 45%; basado en el peso del producto destilado. El producto refinado es hidrosulfurado sobre un catalizador de molibdato de cobalto 5/25 a 105 kg/cm² manométricos,
10 371°C y 0,25 V/V/hora, y luego es destilado para eliminar los productos más volátiles a 427°C con un rendimiento de 80%, con el fin de proporcionar un aceite semirrefinado.

15

20

25

3-7-72

403007

4039871

TABLA II

	Alimentación B		Catalizador	
	Complejo de níquel	Níquel reducido comercial	Complejo de níquel	Níquel reducido comercial
5	260	260	260	260
Presión kg/cm ² manométricos	140	140	140	140
Velocidad espacial, VEHL	0,25	0,25	0,25	0,25
Caudal de H ₂ , litros en condiciones normales/litro	720	720	720	720
Número de pasadas	1	2	1	2
Datos investigados				
Viscosidad a 38°C, SSU	450	439	462	453
Color, Saybolt	+29	+35	+24	+28
Compuestos aromáticos, porcenta-	478			
je en peso	*16½ TR			
Absorción de UV a 270-278 mμ l/g. cm	28,9	Nada	11,4	5,3
Sustancias carbonizables,	1,045	0,0087	0,502	0,084
ASTM D-565, color N°	Negro	Pardo	Negro	Negro
20	20	20	20	20

(*) Tag Robinson

403007

TABLA II

	Alimentación B	Complejo
5	Temperatura, °C	2
	Presión kg/cm ² manométricos	.
	Velocidad espacial, VEHL	0,
	Caudal de H ₂ , litros en condiciones normales/litro	7
10	Número de pasadas	1
	Datos investigados	
	Viscosidad a 38°C, SSU	478 450
	Color, Saybolt	*16½ TR 429
	Compuestos aromáticos, porcenta-	
15	je en peso	28,9 1,6
	Absorción de UV a 270-278 mμ l/g. cm	1,045 0,014
	Sustancias carbonizables,	
	ASTM D-565, color N°	Negro Pardo

20

(*) Tag Robinson

25

3-7-72



403987

TABLA II

Alimentación B	Catalizador			
	Complejo de níquel		Níquel reducido comercial	
	260		260	
	140		140	
	0,25		0,25	
	720		720	
	1	2	1	2
478	450	439	462	453
*16½ TR	+29	+35	+24	+28
28,9	1,6	Nada	11,4	5,3
1,045	0,014	0,0087	0,502	0,084
Negro	Pardo	20	Negro	Negro

403987

11 JUL 1972



El aceite semirrefinado es hidrogenado luego a 140 kg/cm² manométricos, 260°C, 0,25 V/V/hora y 480 litros en condiciones normales/litro, primero sobre el catalizador comercial definido en el Ejemplo 2, y luego sobre el catalizador activado con alcoholo definido en el Ejemplo 1. Los resultados están tabulados en la Tabla III.

10

TABLA III

Condiciones de hidrogenación:	140 kg/cm ² , 260°C, 0,25 V/V/hora, 480 litros en condiciones normales/litro.	Especificaciones
	Catalizador de níquel reducido comercial	Catalizador de níquel complejo

15

20

Acido caliente

U.S.P.

3-4

1

Espec.: 3

máx.

ASTM D-565

Absorción de U.V.

25

ASTM D-2008

3-7-72



403987

14 III 1970

TABLA III (Continuación)

	Condiciones de hidrogenación:	140 kg/cm ² , 260°C, 0,25 V/V/hora, 480 litros en condiciones normales/litro.	Catalizador de níquel reducido comercial	Catalizador de níquel complejo	Especificaciones
5					
10	275 mμ	0,172	0,041		Espec.: 0,3 máx
	295-9 mμ	0,230	0,066		Espec.: 0,225 max.
15	300-400 mμ	0,220	0,066		Espec.: 0,18 max.
20	Absorción de UV en DMSO ASTM D-2269				
	260-350 mμ	0,03	0,040		Espec.: 0,10 max.
25	Olor y sabor	No pasa	Pasa		

403987



El rendimiento global, basado en el producto destilado inicial, es de 31%. Se puede observar así, por comparación de los datos anteriores, que el procedimiento que utiliza el catalizador de este invento produce con facilidad un aceite blanco de calidad farmacéutica acabado, con buen rendimiento, mientras que el procedimiento que emplea el catalizador de níquel comercial no lo puede producir, incluso aunque se emplean las mismas condiciones de trabajo óptimas.

10

Ejemplos 4 a 6.

Un producto destilado de aceite de grado ligero de Tia Juana, de 357 a 427°C, al 45,1 - 52,4%, basado en el peso de crudo, es extraído con fenol y es sometido a hidrodeshulfuración igual que en el ejemplo precedente y luego es destilado para eliminar los productos más volátiles a 316°C con un rendimiento de 95%. Esta materia prima de alimentación, o materia prima de base para aceite blanco, es luego hidrogenada con catalizadores metálicos reducidos con alcoholaluminio a 140 kg/cm² manométricos, 260°C y una VEHL de 0,36, preparado del siguiente modo:

A. Cien gramos de solución acuosa son preparados disolviendo 34 g de FeCl₃ · 6H₂O en 66 g de agua.

3-7-72

403987



Cien gramos de alúmina F-1 (de tamaño 1,41 a 2,38 mm) son añadidos a la solución y dejados reposar con mezcla-
do ocasional durante alrededor de 30 minutos. Se evacúa
una pequeña cantidad de líquido y el catalizador es libe-
5 rado de líquido en exceso colocándolo sobre paños de pa-
pel absorbente. El catalizador es secado durante 3 ho-
ras en una estufa de vacío a 246-287°C. El catalizador
recuperado pesa 107,4 g, y tiene un análisis de 5,3% de
hierro (calculado como Fe).

10 Un tubo de reacción de cuarzo calentado es
cargado con 25,7 g del catalizador anterior y una zona
de precalentamiento situada por encima del lecho de ca-
talizador es llenada con un material de relleno para des-
tilación a base de acero inoxidable. El catalizador es
15 calentado en una corriente de nitrógeno anhidro a una tem-
peratura de 260-287°C durante una hora y luego es enfria-
do en nitrógeno a la temperatura ambiente. El reactor es
inundado desde la parte inferior con una solución al 20%
en peso de trietilaluminio. Se desprende una cantidad con-
siderable de gas y la temperatura máxima alcanzada es de
20 93°C. Después de 1,33 horas, la solución es retirada. Se
introduce una rápida corriente de nitrógeno y se aumenta
la temperatura a 176°C. Se continúa con la separación
durante aproximadamente 30 minutos.

25

3-7-72

403987



B. Un catalizador comercial de cobalto-óxido de molibdeno sobre alúmina (Nalco 471 A) que contiene aproximadamente 3,5 por cien de CoO y 12 por cien de MoO_3 , y en la forma de varillas extruidas de 1,5 mm, es calcinado a 649°C durante 12 horas y luego es cargado (en cantidad de 36,7 g) en el tubo de reacción de cuarzo que es calentado en una corriente de nitrógeno anhidro. Después de enfriar en nitrógeno anhidro, el lecho de catalizador es inundado con trietilaluminio al 20%. La máxima temperatura alcanzada es de 71°C . Después de 40 minutos, la solución es retirada y el catalizador es llevado a 316°C en una corriente de hidrógeno seco. Sustancialmente la totalidad del material volátil es retirado en 15 minutos a 260°C .

C. Cien gramos de alúmina F-1 son suspendidos con 200 ml de agua, efectuándose agitación mecánica. Durante un periodo de 5 minutos, se añaden 20 ml de solución de cloruro de platino. HCl (0,56 g de Pt) y se continúa la agitación durante 30 minutos. Se separa por decantación el líquido, y el catalizador es secado en una estufa de vacío a 77°C . El catalizador tiene un análisis de 0,13% en peso de platino.

El tubo de cuarzo es cargado con 48,2 g del anterior catalizador y dicho catalizador es calentado en una corriente de nitrógeno seco a 316°C durante 1

403987



hora. Después de enfriar a la temperatura ambiente, el catalizador es tratado con solución al 20% de $AlEt_3$ (en heptano) durante un periodo de 90 minutos, durante el cual la máxima temperatura anotada es de 102°C.

5

Después de evacuar el líquido, el catalizador es tratado en una corriente de hidrógeno seco a 204°C durante 1 hora.

10

En cada uno de los casos se encuentra que se ha preparado un aceite blanco apropiado de calidad técnica.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia no nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción en España, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

13.2.74

403987

27



5 1ª.- Un procedimiento para producir un aceite blanco que comprende la operación de poner en contacto una materia prima de base para aceites blancos, de bajo contenido en azufre en condiciones de hidrogenación con hidrógeno y un catalizador complejo de metal de transición soportado y activado, habiendo sido preparado dicho catalizador por un método que comprende poner en contacto una sal de un metal de transición soportada con un compuesto organometálico, cuyo componente metálico se selecciona de los Grupos I, II y III, de la Tabla Periódica, luego calentar en una atmósfera no reactiva o de hidrógeno, para activar el catalizador y recuperar el aceite blanco incoloro.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual el metal de transición de la sal de metal de transición es un metal del Grupo VIII.

20 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el cual el metal del Grupo VIII se selecciona de hierro, cobalto y níquel.

25 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el soporte, sobre el que es soportada la sal de metal de transición se elige entre los óxidos de los

13.2.74

- 34 -



403987

27



elementos de los Grupos II, III, IV, V y VIB de la Tabla Periódica.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el cual el soporte es alúmina, óxido de boro o sílice-alúmina.

10 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto organometálico, es de la fórmula general $M(R_n) X$, en donde M es dicho componente metálico, n es 1 ó 2, R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado u orgánico monovalente y X es halógeno o un radical hidrocarbonado u orgánico monovalente, y cuando se encuentran presentes más de dos grupos R, los Grupos R, son iguales o diferentes.

15 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en donde R es un radical alcoholo, arilo, alcarilo, aralcoholo o cicloalcoholo.

20 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en donde el metal M se selecciona de aluminio, litio, magnesio, calcio y boro.

25 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el cual el compuesto organometálico es un compuesto de trialcoholil-aluminio, en donde cada grupo alcoholo tiene de 1 a 12 átomos de carbono.



403987



10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 9^a, en el que cada grupo alcoholilo tiene 1 a 4 átomos de carbono.

5 11^a.- Un procedimiento según la reivindicación 10^a, en el cual el catalizador complejo de metal de transición soportado comprende níquel como metal de transición y alúmina como soporte.

10 12^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el contenido de azufre de la materia prima para base de aceite blanco es menor de 5 ppm.

15 13^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la materia prima para base de aceite blanco dentro del intervalo de 204°C a 551°C.

20 14^a.- Un procedimiento según la reivindicación 13^a, en el cual el intervalo de ebullición de la materia prima para base de aceite blanco está comprendido entre 340°C y 551°C.

25 15^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la materia prima para base de aceite blanco tiene una viscosidad que oscila entre 30 y 2500 SSU a 37,7°C.

16^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las

13.2.74

- 36 -



403987

27



operaciones de poner en contacto una fracción de
aceite lubricante de petróleo que contiene conta-
minantes, incluyendo hidrocarburos aromáticos, com-
puestos de azufre y compuestos de nitrógeno, en con-
5 diciones de hidrogenación relativamente severas con
hidrógeno y un catalizador de hidrogenación que com-
prende un material soporte, y un componente metáli-
co de hidrogenación seleccionado de metales de los
Grupos VIB y VIII de la Tabla Periódica, recuperar
10 una fracción semirrefinada que tiene una cantidad
sustancialmente reducida de dichos contaminantes,
constituyendo dicha fracción semirrefinada dicha
materia prima para base de aceite blanco, y poner
en contacto la fracción semirrefinada, en condicio-
15 nes de hidrogenación relativamente suaves con hidró-
geno y dicho catalizador complejo de metal de tran-
sición soportado.

17ª.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 16ª, que comprende las operaciones de extraer
20 una fracción nafténica de aceite lubricante para re-
cuperar una fracción de refinado, la cual se emplea
como dicha fracción de aceite lubricante de petró-
leo.

18ª.- Un procedimiento según la reivindi-
25 cación 17ª, en el cual la fracción de refinado com-



403987

27



prende 30 a 75% en volumen de la fracción nafténica de aceite lubricante.

5 19ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16ª a 18ª, en el cual las condiciones de hidrogenación relativamente severas comprenden una temperatura en el margen de 315°C a 426°C y una presión de 70 a 700 kg/cm² manométricos.

10 20ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 16ª a 19ª, en el cual dicho catalizador de hidrogenación es molibdato de cobalto sulfurado sobre alúmina.

15 21ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16ª a 20ª, en el cual la fracción semirrefinada se destila para obtener una fracción de parte superior de la columna que tiene una viscosidad de 30 a 500 SSU a 37,7°C.

20 22ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16ª a 21ª, en el cual las condiciones de hidrogenación relativamente suaves comprenden una temperatura en el intervalo de 246°C a 273°C y una presión en el intervalo de 70 a 700 kg/cm² manométricos.

25 23ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual

13.2.74

- 38 -



403987

27



el compuesto organometálico es un compuesto de aluminio y después del contacto con dicho compuesto de aluminio el catalizador es calentado en una atmósfera de hidrógeno para activar el catalizador,

5 24ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual la operación de calentamiento para activar el catalizador se efectua a una temperatura en el intervalo de 121°C a 426°C.

10 25ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN ACEITE BLANCO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 FEB. 1974

P.A. Opazo de Elizaberru
P. A. Opazo de Elizaberru

13.2.74
MCM

- 39 -

