

PATENTE DE INVENCION

=====
Case 4843.1.

432287

3. 301A

Int. Cl.²: C10M

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION LUBRICANTE
HIDROCARBONADA SINTETICA.

=====
Solicitante: CONTINENTAL OIL COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Ponca City, Oklahoma 74601, EE.UU.
de A.

=====
Esta invención se relaciona con la preparación
de una composición lubricante hidrocarbonada, sintética,
que tiene propiedades físicas que la hacen particularmen-
te útil a bajas temperaturas (-40°C o inferiores).

Hasta el presente, se han desarrollado varios

lubricantes sintéticos para mejorar los lubricantes derivados del petróleo. Por ejemplo, la Patente USA No. 3.173.965 describe dialquilbencenos que tienen propiedades que los hacen útiles como lubricantes, mientras que la Patente USA 3.288.176 describe una fracción de cola derivada de la condensación de un hidrocarburo parafínico sustancialmente de cadena recta con un hidrocarburo aromático, útil como lubricante. Entre las ventajas del lubricante sintético, se encuentran, en general, las propiedades mejoradas de viscosidad y punto de descongelación.

Recientemente, se ha encontrado que las propiedades de punto de descongelación de los dialquilbencenos se pueden mejorar incorporando en los mismos cantidades adicionales de tetrahidronaftalenos alquil-superior-sustituídos, preferiblemente tetrahidronaftalenos trialquil-superior-sustituídos, como se indica en la Patente USA 3.598.739 de Sias. Dichas composiciones, según Sias, se forman preparando por separado los tetrahidronaftalenos alquil-superior-sustituídos y mezclándolos entonces físicamente con los dialquilbencenos previamente preparados, en una cantidad suficiente para llevar el contenido total de tetrahidronaftalenos alquil-superior-sustituídos de la mezcla a un nivel en el cual se consigan las propiedades mejoradas de punto de descongelación. De este modo, a pesar de que las mezclas de la composición tienen propiedades altamente deseables, la técnica mediante la cual se forman sufre los inconvenientes de requerir una preparación separada de los tetrahidronaftalenos alquil-superior-sustituídos que pueden mezclarse con los dialquilbencenos para obtener los niveles necesarios de los derivados tetrahidronaftaleno en la mezcla de composición final.

La Patente USA No. 3.775.325, describe un procedimiento para preparar composiciones del tipo general descrito por Sias. En resumen, el proceso de esta patente comprende alquilar una mezcla de hidrocarburos aromáticos monoalquílicos y tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos con un hidrocarburo lineal clorado C_6-C_{24} o una fracción que lo contiene.

La presente invención constituye una mejora de dicha Patente USA No. 3.775.325. Se ha encontrado que el empleo de monoclefinas lineales como agente alquilante proporciona varias ventajas. En general, las viscosidades a $-40^{\circ}C$ son mejores. Más específicamente, las viscosidades a $-40^{\circ}C$ empleando monoclefinas lineales, en comparación a las parafinas cloradas, son de 1.000 a 3.000 centistokes mejores (es decir, inferiores). Una mejora de 1.000 cs a $-40^{\circ}C$ es muy significativa puesto que la adición de aditivo para producir un lubricante combinado (por ejemplo un aceite de carter) se traduce normalmente en una viscosidad a $-40^{\circ}C$ del producto que es aproximadamente el doble de la viscosidad de aceite base. Además, el presente proceso es más atractivo económicamente a causa de una mejor selectividad a los dialquilbencenos y una producción inferior de subproductos parafínicos ramificados indeseables.

En consecuencia, la presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar una composición lubricante hidrocarbonada, sintética, que consiste esencialmente en hidrocarburos aromáticos dialquílicos de cadena larga en donde los grupos alquilo de cadena larga son lineales y contienen de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente, siendo el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo de 12 a 36, preferiblemente de 20 a 28, y en donde la mitad aromática es fenilo, toliilo o xililo, y tetrahidronaftalenos trialquil-sustituídos,

conteniendo un total de 18 a 42 átomos de carbono aproximadamente; comprendiendo dicho proceso:

(a) alquilar una alimentación hidrocarbonada alquilable que comprende una mezcla de hidrocarburos aromáticos monoalquílicos de cadena larga, en donde el grupo alquilo de cadena larga y la mitad aromática corresponden a la de los hidrocarburos aromáticos dialquílicos de cadena larga, y tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos que contienen de 12 a 24 átomos de carbono, con monoolefinas lineales que contienen de 6 a 18 átomos de carbono, utilizando cloruro de aluminio o bromuro de aluminio como catalizador, bajo severas condiciones de reacción; y (b) recuperar el producto deseado por medios tales como la destilación fraccionada.

El procedimiento se traduce en (1) una alquilación selectiva de los tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos con respecto a los monoalquilos y (2) un producto que tiene propiedades mejoradas.

El procedimiento sirve también para incrementar la reacción meta a para de los hidrocarburos aromáticos dialquílicos producidos.

La alimentación hidrocarbonada alquilable tiene dos componentes esenciales: (a) hidrocarburos aromáticos monoalquílicos de cadena larga y (b) tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos que contienen de 12 a 24 átomos de carbono en total.

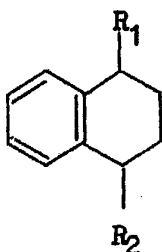
Los hidrocarburos aromáticos monoalquílicos de cadena larga, adecuados, están representados por la fórmula:



en donde Ar es benceno, tolueno o xileno, pero con preferencia es benceno, y R es un grupo alquilo lineal de cadena larga que contiene de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente, preferi-

5 blemente de 10 a 14 átomos de carbono aproximadamente y más preferiblemente de 12 a 14 átomos de carbono aproximadamente. Normalmente, el grupo alquilo está unido al núcleo aromático a través de un átomo de carbono secundario. El término "cadena larga" como aquí se utiliza, se refiere a grupos alquilo con 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente.

Los tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos pueden representarse por la fórmula:



10 en la que R_1 y R_2 contienen de 1 a 13 átomos de carbono aproximadamente, cada uno, siendo la suma de R_1 y R_2 de 2 a 14 aproximadamente. Los grupos alquilo R_1 y R_2 son de cadena recta.

15 Los tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos tienen gamas de ebullición similares a las de los compuestos aromáticos monoalquílicos. En adición, tienen aproximadamente el mismo peso molecular.

20 Además de los dos componentes esenciales explicados anteriormente, la alimentación hidrocarbonada alquilable puede contener menores cantidades de compuestos aromáticos alquílicos misceláneos (por ejemplo, difenilalcanos).

La alimentación hidrocarbonada alquilable tiene la siguiente composición:

	% EN PESO	
	<u>Adecuado</u>	<u>Preferido</u>
25 Hidrocarburos aromáticos monoalquílicos de cadena larga	60-96	85-96

		<u>% EN PESO</u>	
		<u>Adecuado</u>	<u>Preferido</u>
	Tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos	2-30	2-10
5	Compuestos aromáticos, alquílicos, misceláneos, menos de	10	5

10 Las monoolefinas lineales adecuadas para emplearse en este proceso contienen de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente, con preferencia de 10 a 14 átomos de carbono aproximadamente. El doble enlace de las monoolefinas lineales puede estar presente en posición alfa o puede estar localizado al azar en una posición interna. Se pueden emplear materiales puros o mezclas de materiales que contienen el número designado de átomos de carbono. La preparación de α -olefinas C_6-C_{18} y monoolefinas internas C_6-C_{18} es bien conocida. Las α -olefinas son particularmente adecuadas para emplearse en el presente procedimiento. Las α -olefinas que pueden ser empleadas son materiales predominantemente lineales pero pueden contener cantidades menores (por ejemplo, 2 a 15 % en peso aproximadamente) de α -olefinas de cadena ramificada. Las α -olefinas de cadena ramificada parece ser que deterioran las propiedades físicas del producto. En adición, debe mencionarse que el agente de alquilación de monoolefina lineal puede contener parafinas del mismo peso molecular aproximado, que pueden ser separadas del producto de alquilación por destilación.

25 Catalizadores adecuados para emplearse en este procedimiento incluyen cloruro de aluminio, bromuro de aluminio y mezclas de los mismos. Debido a su costo, se prefiere el cloruro de aluminio.

30 Ya se conoce en la técnica de alquilación que el empleo de cloruro o bromuro de aluminio como catalizador requiere

el empleo de un promotor donador de hidrógeno, tal como agua o cloruro de hidrógeno. En muchos casos, está presente suficiente agua in situ en los materiales empleados. El tipo y cantidad de promotor puede determinarse fácilmente por cualquier persona experta en esta técnica.

Condiciones del Procedimiento

Las cantidades relativas de monoclefina lineal y alimentación hidrocarbonada alquilable son las siguientes:

MOLES OLEFINA/MOLES ALIMENTACION AROMATICA

Adecuada

Preferida

1:1 - 1:10

1:2 - 1:5

Una importante característica de este procedimiento es el empleo de severas condiciones de reacción. Esto se puede llevar a cabo incrementando la cantidad de catalizador o mediante el empleo de temperaturas superiores, utilizándose preferiblemente ambas características.

Expresado como cantidad de cloruro o bromuro de aluminio por cantidad unitaria de monoclefina lineal, una cantidad adecuada de cloruro o bromuro de aluminio es la de 2 a 10 % en peso aproximadamente, con preferencia de 3 a 6 % en peso aproximadamente.

Con preferencia, la reacción se efectúa utilizando una temperatura del orden de 60 a 90°C aproximadamente. Se puede emplear satisfactoriamente una temperatura tan elevada como 100°C. El empleo de una temperatura inferior (por ejemplo, a 50°C) es mucho menos deseable a causa de las inferiores propiedades físicas a baja temperatura del producto, particularmente a niveles catalíticos comparables.

Sabiendo que la reacción se efectúa bajo "condiciones severas" y conociendo las cantidades de catalizador y gama de

temperaturas de reacción, como antes se ha descrito, cualquier persona experta en esta técnica podrá determinar el tiempo de reacción necesario. Los tiempos de reacción adecuados son del orden de 5 a 360 minutos aproximadamente, con preferencia de 15 a 90 minutos aproximadamente.

Tras completarse el tiempo de reacción requerido, se termina dicha reacción. El producto de la reacción de alquilación se introduce en un separador adecuado en donde se separa el lodo catalítico. El producto de alquilación libre de catalizador se trata entonces para separar componentes ácidos residuales e impurezas. Esto se puede efectuar fácilmente lavando con agua y/o una solución cáustica o percolando el alquilato a través de un lecho de bauxita. Ya son bien conocidos en la técnica los métodos de purificación de productos de reacción de alquilación en bruto.

Una vez que el producto de reacción alquilato ha sido tratado del modo descrito, se somete entonces a una destilación fraccionada con el fin de obtener el producto deseado, el cual constituye la fracción de cola.

El punto de fraccionamiento para separar la fracción de cola deseada se determina por el peso molecular de los materiales de partida y por las propiedades físicas deseadas en la fracción de cola. En el producto preferido, se ha encontrado que se pueden utilizar puntos de fraccionamiento de 165 a 220°C aproximadamente a 5 mm de Hg. En el producto más preferido, se emplea un punto de fraccionamiento de unos 175 - 190°C a. 5 mm de Hg.

El producto de esta invención

El producto de la invención tiene dos componentes esenciales: (a) hidrocarburos aromáticos dialquílicos y (b)

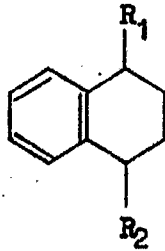
tetrahidronaftalenos trialquil-sustituídos.

Los hidrocarburos aromáticos dialquílicos están representados por la fórmula:



5 en la que Ar es benceno, tolueno o xileno y R es un grupo alquilo lineal con 6 a 18, preferiblemente 10 a 14 átomos de carbono aproximadamente, siendo la suma de los átomos de carbono de estos grupos alquilo de 12 a 36, con preferencia de 20 a 28 aproximadamente.

10 Los tetrahidronaftalenos trialquil-sustituídos pueden representarse por la fórmula:



15 en la que R es un grupo alquilo lineal con 6 a 18, preferiblemente con 10 a 14 átomos de carbono aproximadamente y R₁ y R₂ son grupos alquilo lineales con 1 a 13 átomos de carbono cada uno aproximadamente, siendo la suma de R₁ y R₂ de 2 a 14 aproximadamente.

20 Las cantidades de los hidrocarburos aromáticos dialquílicos y tetrahidronaftalenos trialquil-sustituídos en el producto, son las siguientes:

	<u>Adecuada</u>	<u>Preferida</u>
Aromáticos dialquílicos de cadena larga	60-95	75-95
Tetrahidronaftalenos trialquil-sustituídos	5-40	5-25

25 El producto de esta invención tiene normalmente una

viscosidad a -40°C de 15.000 cs o inferior. Preferiblemente, la viscosidad a -40°C es de 12.000 cs o inferior. Más preferiblemente, la viscosidad a -40°C no excede de 10.000 cs. Por consiguiente, se pueden establecer los siguientes límites para la viscosidad a -40°C del producto de esta invención.

5

	<u>Viscosidad máxima, cs</u>
Adecuada	15.000
preferible	12.000
más preferible	10.000

Con el fin de describir la naturaleza de la presente invención de un modo aún más claro, se ofrecen los siguientes ejemplos. Debe entenderse que la invención no se limita a las condiciones o detalles específicos mostrados en dichos ejemplos, excepto en lo que se refiere a las limitaciones especificadas en las reivindicaciones adjuntas.

10

15

EJEMPLOS 1-7

Estos ejemplos muestran una serie de experimentos en donde se variaron la temperatura y cantidad de catalizador. Los ejemplos 1-5 emplearon una mezcla de monoalquilbencenos (MAB) y tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos (ATHN) con la siguiente composición:

20

MAB, %	95,8
ATHN, %	3,6

El MAB contenía 53 % de grupos alquilo C_{13} y 27 % de grupos alquilo C_{14} , siendo el resto predominantemente grupos alquilo C_{10} , C_{11} , y C_{12} .

25

Los ejemplos 6 y 7 emplearon una mezcla de monoalquilbencenos (MAB) y tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos (ATHN) con la siguiente composición:

30

MAB, %	96,6
ATHN, %	3,0

El MAB contenía 42,6 % de C₁₁ y 36,6 % de C₁₂, sin C₁₄, siendo el resto predominantemente C₁₀, C₁₁ y C₁₃.

Las monoolefinas lineales utilizadas consistían en una mezcla de α -olefinas C₁₁, C₁₂, C₁₃ y C₁₄.

5 Todos los ejemplos emplearon una relación molar de mezcla de monoalquilbencenos a α -olefinas de 4:1. El catalizador empleado en todos los ejemplos fue AlCl₃. Igualmente, en todos los ejemplos se empleó 2 % en peso de promotor HCl, basado en AlCl₃. El tiempo fue para todos los experimentos de 60 minutos.

10 La temperatura de reacción y otras variables del proceso se indican en la Tabla I.

En la Tabla II se muestran las propiedades físicas y composición de los productos. El punto de fraccionamiento para obtener el producto de cola fue de 220°C a 5 mm de Hg.

15

Ejemplo No.	1	2	3	4	5	6	7
α -olefina, peso molecular	185	185	177	175	175	181	181
% AlCl ₃ (1)	3	5	4	3	5	2	3
20 Temp., °C	70	70	90	70	70	70	70

(1) Basado en la olefina

Ejemplo No.	Propiedades del producto						
	1	2	3	4	5	6	7
Relación meta/para	0,75	0,99	0,96	0,75	0,98	0,67	0,76
25 DAB(1), %	76,6	78,0	78,3	76,3	77,2	71,6	74,2
TTHN(2), %	12,2	10,9	12,0	11,8	11,3	20,6	18,4
Punto de descongelación, °C	-51	-51	-54	-54	-54	-57	-57
Indice de viscosidad	118	120	114	115	115	111	107
30 Viscosidad, cs							
-40°C	10,673	9,623	9,941	9,838	10,634	13,590	9,850
37,8°C	32,95	30,89	31,47	31,27	32,81	35,56	30,40
98,9°C	5,57	5,39	5,35	5,35	5,47	5,72	5,13

- (1) Dialquilbencenos
- (2) Tetrahidronaftalenos trialquil-sustituídos.

EJEMPLOS 8-10

5 Esta serie de ejemplos ilustra la mejora conseguida en la viscosidad a -40°C del producto preparado por el presente proceso utilizando α -olefinas como agente alquilante, en comparación al producto de la Patente No. 3.775.235, preparado por el proceso que utiliza parafinas lineales cloradas como agente de alquilación.

10 Los ejemplos 8 y 9 ilustran el presente proceso mientras que el ejemplo 10 ilustra el proceso de la patente No. 3.775.235.

15 En los ejemplos 8 y 9, las mezclas de MAB y ATHN fueron idénticas a las de los ejemplos 1-5. Igualmente, en estos ejemplos las α -olefinas (agente de alquilación) fueron iguales a las del ejemplo 3.

20 En el ejemplo 10, el agente de alquilación de parafina clorada consistía en una mezcla de parafinas cloradas C_{11} - C_{14} . Las parafinas estaban cloradas en 24,5 moles % y contenían 4,5 % en peso de cloro.

El catalizador de todos los experimentos consistía en 3 % en peso de AlCl_3 . La relación molar de alquilato a agente de alquilación fue de 4:1 para todos los experimentos.

25 Las otras condiciones se resumen en la siguiente Tabla III.

Tabla III

<u>Ejemplo No.</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
Tiempo, min.	150	60	90
Temp. $^{\circ}\text{C}$	70	90	80

30 Las propiedades físicas y composición de los produc-

tos se muestran en la Tabla IV. El punto de fraccionamiento para obtener el producto de cola fue de 220°C a 5 mm de Hg.

Tabla IV

<u>Ejemplo No.</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
5 Relación meta/para	0,75	0,84	0,89
DAB(1), %	78,8	76,9	-
TEHN(2), %	11,7	13,0	-
Punto de descongelación, °C	-54	-57	-57
10 Índice de viscosidad	114	115	110
Viscosidad, cs	-40°C 10,156 37,8°C 31,91 98,9°C 5,40	10,202 31,74 5,40	15,078 37,19 5,86

(1) Dialquilbencenos

(2) Tetrahidronaftalenos trialquil-sustituidos.

EJEMPLO 11

15

En este ejemplo se utilizó una monoolefina lineal que contenía 10-14 átomos de carbono y que poseía el doble enlace localizado al azar en una posición interna. Las monoolefinas lineales internas se prepararon por deshidrogenación catalítica de parafinas lineales C₁₀-C₁₄. Las condiciones empleadas fueron similares a las del ejemplo 2. El producto tenía propiedades similares a las obtenidas en el ejemplo 2.

20

N O T A

=====

25

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica con los nos. y fechas siguientes: 417.683 de 26 de no-

30

viembre de 1.973 y 488.622 de 15 de julio de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION LUBRICANTE HIDROCARBONADA SINTETICA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar una composición lubricante hidrocarbonada sintética, que consiste esencialmente en hidrocarburos aromáticos dialquílicos de cadena larga, en donde los grupos alquilo de cadena larga son lineales y contienen de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente y en donde la mitad arilo es fenilo, toliilo o xililo; y tetrahidronaftalenos trialquil-sustituídos con un total de 18 a 42 átomos de carbono aproximadamente; caracterizado porque comprende las etapas de: a) alquilar una alimentación hidrocarbonada alquilable que consiste en una mezcla de hidrocarburos aromáticos monoalquílicos de cadena larga, en donde el grupo alquilo de cadena larga y la mitad aromática corresponden a los de los hidrocarburos aromáticos dialquílicos de cadena larga, y tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos que contienen de 12 a 24 átomos de carbono, con 0,1 a 1 mol aproximadamente de mono-olefinas lineales C_6-C_{18} por mol de hidrocarburos aromáticos monoalquílicos de cadena larga y tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos usando como catalizador de 2 a 10 % en peso aproximadamente de cloruro o bromuro de aluminio, basado en dichas mono-olefinas lineales, y realizándose dicha alquilación a una temperatura de 50 a 100°C aproximadamente, durante un tiempo de 5 a 360 minutos aproximadamente; y b) recuperar el producto deseado por destilación.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación hidrocarbonada alquilable contiene de 60 a 96 % en peso aproximadamente de hidrocarburos aromáticos monoalquílicos de cadena larga y de 2 a 30 % en peso aproximadamente de tetrahidronaftalenos alquil-sustituidos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de catalizador es de 3 a 6 % en peso aproximadamente.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura es de 70 a 90°C aproximadamente.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las mono-olefinas lineales contienen de 10 a 14 átomos de carbono aproximadamente.

15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque las mono-olefinas lineales son α -olefinas.

20 7.- Procedimiento para preparar una composición lubricante hidrocarbonada sintética, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 26 NOV. 1974

CONTINENTAL OIL COMPANY.

L. HERNÁNDEZ ACEDOS Y MOREY.

Por el Abogado L. Costa Fernández

