



19 ES	21	NUMERO	10 A1
	21	442.470	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		8.11.75	

P.- 61.715

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS QUE COMPRENDEN ACEITES LIGEROS Y UNA RESINA A PARTIR DE DESTILADOS DE ACEITE MINERAL"		
71 SOLICITANTE (S)		
AB NYNAS-PETROLEUM		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Regeringsgatan 109, S-111 39 Estocolmo, Suecia		
72 INVENTOR (ES)		
Bert Karl Gustaf Lundgren		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE EIZABURU MARQUEZ		

La presente invención se refiere a un método para la preparación de productos a partir de destilados de aceite mineral o de extractos por disolventes de tales destilados.

5 La presente invención proporciona un procedimiento de preparación de productos, que pueden ser técnicamente valiosos, a partir de destilados de aceite mineral o de extractos por disolventes de tales destilados, cuyo procedimiento comprende oxidar uno o
10 más destilados de aceite mineral y/o extractos por disolventes de destilados de aceite mineral que poseen un contenido de carbono unido aromáticamente que corresponde a un valor de VGC de al menos 0,85, preferiblemente de al menos 0,90, y en peso molecular promedio de 150 a
15 600, preferiblemente de 200 a 500, insuflando oxígeno en ellos, preferiblemente en forma de aire, y fraccionar el destilado y/o el extracto oxidados, aislándose en el fraccionamiento por lo menos una fracción de producto que tiene un intervalo de punto de ebullición comprendido en la zona de temperatura de 320°C a 420°C
20 aproximadamente, a 760 mm de Hg, y otra fracción de producto que tiene una temperatura de ebullición mínima de 400°C o superior, a 760 mm de Hg, y los productos obtenidos por este procedimiento.

25 Conforme a la presente invención se ha

19.11.75

5 encontrado, entre otras cosas, que puede obtenerse una fracción de producto que comprende un aceite ligero que puede poseer propiedades extremadamente valiosas en lo que respecta a la estabilidad a la oxidación, y que puede ser usado como un aceite de tratamiento, mediante oxidación de uno o más destilados de aceite mineral y/o extractos por disolventes de destilados de aceite mineral que poseen cierto contenido mínimo de carbono unido aromáticamente, insuflando aire en ellos, 10 y destilación subsiguiente del destilado y/o el extracto oxidados, y recogida de ciertas fracciones de producto a temperaturas hasta de 375°C aproximadamente, a 760 mm de Hg. Otra fracción de producto probó que era valiosa como aditivo en compuestos de moldeo para discos de gramófono, permitiendo un grado de producción mejorado 15 y una reproducción de sonido mejorada. Una posible tercera fracción comprendida entre estas dos primeras fracciones, puede ser usada como un aceite de tratamiento. Esta tercera fracción puede tener un intervalo de punto de ebullición de 375°C a 420°C, aproximadamente, a 20 760 mm de Hg.

Las diferentes fracciones de producto que pueden ser obtenidas conforme a la invención, pueden extenderse por tanto a lo largo de la totalidad del intervalo de temperatura comprendido entre 320 y 420°C o a lo 25

largo de un intervalo más estrecho dentro de esta zona. Si se considera que es tolerable un punto de inflamación inferior o un color más oscuro, es posible permitir que la temperatura de ebullición de una parte menor de la fracción sea un poco inferior a 320°C a 760 mm de Hg, por ejemplo hasta 315°C, y/o un poco por encima de 420°C a 760 mm de Hg. De modo semejante, puede permitirse que se encuentren presentes en la segunda fracción de producto cantidades menores de componentes que hiervan a temperaturas un poco por debajo de 400°C a 760 mm de Hg, si la pegajosidad del producto ocasionada con ello se considera que es tolerable.

Según una realización preferida del procedimiento conforme a la invención, las diferentes fracciones de producto se recogen en etapas separadas cada una de las cuales va precedida de una etapa de oxidación. La segunda fracción de producto puede recuperarse, por ejemplo, sometiendo a oxidación la fracción de colas que queda después de destilar la primera fracción de producto, insuflando aire en ella, después de haber separado por destilación o arrastre con vapor los componentes de punto de ebullición más bajo que el intervalo de punto de ebullición de la fracción deseada.

Según otra realización preferida de la invención, parte de las sustancias que salen del destilado

y/o el extracto con los gases de oxidación en la etapa de oxidación, puede ser condensada y devolverse al proceso.

5 Según otra realización preferida de la invención la oxidación se lleva a cabo en presencia de un catalizador, que es soluble en el destilado y/o el extracto oxidados, o se convierte en compuestos que son solubles en el destilado y/o el extracto oxidados, por reacción con el destilado y/o el extracto. La fracción
10 de producto que tiene una temperatura de ebullición mínima de 400°C, o superior, recibirá de este modo una penetración superior a igualdad de punto de reblandecimiento, lo que significa en la práctica una disminución en la escasez de este producto.

15 Según la invención, el catalizador puede ser, por ejemplo, una sal orgánica de un metal, un óxido metálico o una de sus mezclas, usándose preferiblemente el catalizador en una cantidad que corresponde a 0,01 a 2% en peso de metal, calculada sobre el destilado o extracto que han de ser oxidados. La fracción
20 de producto que tiene una temperatura de ebullición mínima de 400°C o superior, puede contener como consecuencia de ello, de 0,01 a 3% en peso aproximadamente, de metal, calculado sobre el peso de dicha fracción.

25 Puede ser usado cualquier metal que se se

5 pa actúa como catalizador por variación continua de su valencia entre dos estados de oxidación. Son ejemplos de tales metales el cromo, el cobalto, níquel, hierro, cobre y manganeso. Además, el zinc ha puesto de manifiesto que actúa de modo excelente como metal catalítico conforme a la invención.

10 Las sales orgánicas de metales pueden ser, por ejemplo, naftenatos o sales de ácidos carboxílicos alifáticos. La parte orgánica de la sal es, preferiblemente, tan pequeña como sea posible. Las sales preferidas en especial son los naftenatos, acetatos propionatos y butiratos.

15 Independientemente de si el catalizador se añade en forma de un óxido o de un compuesto orgánico de un metal, el metal se encontrará presente en la misma forma final en el residuo después de la destilación.

20 La oxidación se lleva a cabo en presencia así como en ausencia de un catalizador durante un periodo de 7 horas por lo menos, con objeto de obtener un punto de reblandecimiento del residuo después de la destilación de al menos 100°C, preferiblemente entre 105 y 140°C. Los productos que tienen un punto de reblandecimiento superior a 140°C no pueden ponerse con
25 facilidad en forma de partículas mediante enfriamiento

por pulverización, sino que han de ser llevados a dicha forma por molturación.

5 La fracción de producto que hierve a 375-400°C puede ser recogida en una etapa de destilación separada, pero también puede recogerse de la misma columna de destilación como cualquiera de las otras dos fracciones. En principio es posible, como es lógico, recoger las tres fracciones de producto de una sola columna, pero, según se ha mencionado anteriormente, 10 las fracciones de producto se recogen preferiblemente en etapas separadas, cada una de las cuales va precedida de una etapa de oxidación.

15 Cada etapa de oxidación puede dividirse, si se desea, en varias sub-etapas. Tal división puede proyectarse, en especial, para la primera etapa de oxidación, fuerte.

La oxidación se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura comprendida entre 180°C y 300°C, a 760 mm de Hg.

20 La segunda fracción de producto, caliente, que viene del proceso, puede ser enfriada por pulverización, proporcionando una forma de producto preferida que puede ser tratada de modo particularmente fácil.

25 Cualquier fracción obtenida por destilación de un aceite mineral y que posea un contenido de

5 carbono unido aromáticamente que corresponda a un valor de VGC de 0,85 por lo menos, preferiblemente de 0,90 por lo menos, y un peso molecular promedio de 150 a 600, preferiblemente de 200 a 500, puede ser usado como un destilado de aceite mineral que sirve como producto de partida en el procedimiento conforme a la invención. Son ejemplos de tales fracciones destilados de aceite lubricantes que tienen un intervalo de punto de ebullición de 250 a 295°C, 295 a 340°C, 340 a 385°C, 10 385 a 440°C ó 440 a 490°C, lo que corresponde respectivamente a un peso molecular promedio de 210, 250, 295, 350 y 425, aproximadamente.

15 La expresión "extracto por disolventes de destilados de aceite mineral", se usa en la presente Memoria para designar productos obtenidos de cualquier modo adecuado mediante extracción de destilados de aceite mineral, por ejemplo con furfural, cresol, fenol, o SO₂ líquido. Al objeto de ser adecuados para usar en el procedimiento de la invención, los extractos 20 deben poseer un contenido de carbono unido aromáticamente y un peso molecular promedio conforme con lo que ha sido establecido para los destilados de aceite mineral anteriores.

25 El valor de VGC (VGC = constante de gravedad por viscosidad) es una medida normal para indicar

19.11.75

5 el contenido de compuestos aromáticos de productos de aceite mineral, y se determina conforme a ASTM D 2140. Un valor de VGC de 0,85 corresponde generalmente a un contenido de carbono unido aromáticamente de 10 a 30% aproximadamente, mientras que un valor de VGC de 0,90 corresponde por lo general a un contenido de carbono aromático de 25 a 40% aproximadamente, calculado sobre la cantidad total de carbono.

10 Las proporciones obtenidas de las diferentes fracciones pueden ser ajustadas mediante la elección apropiada del tiempo de oxidación y del peso molecular promedio del producto de partida. Un tiempo de oxidación más largo o un peso molecular promedio aumentado, proporciona rendimientos superiores de la segunda fracción de producto.

15 Los Ejemplos siguientes ilustran la invención:

Ejemplo 1

20 3,0 l de un extracto obtenido a partir de un destilado de aceite lubricante en el intervalo de punto de ebullición comprendido entre 295 y 340°C y que tenía un valor de VGC de 0,958, fueron oxidados insuflando aire en el extracto (3 l/min.) con reflujo total

y separación del agua formada, teniendo lugar la oxidación primeramente durante 5 horas a 240°C y después durante 4 horas a 300°C. La viscosidad a 98,9°C aumentó con ello desde 2 cSt. a 80 cSt. La destilación se llevó a cabo después en vacío (aproximadamente 0,3 mm de Hg). Se recogió una fracción de cabezas que tenía un punto de ebullición, a 760 mm de Hg, de hasta 325°C, siendo el rendimiento de 10%. Después se recogió una fracción media entre 325 y 375°C a 760 mm de Hg, siendo el rendimiento de 30%. Se recogió otra fracción entre 375 y 400°C a 760 mm de Hg, siendo el rendimiento de 10%. Se obtuvo como residuo un producto que hervía por encima de 400°C a 760 mm de Hg, y que tenía un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola) de 116°C, siendo el rendimiento de 50%. (Todos los rendimientos están calculados sobre el peso antes de la destilación).

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, partiendo, sin embargo, de un extracto de un aceite lubricante de punto de ebullición comprendiendo entre 440 y 490°C. El valor de VGC del extracto era 0,961. Se insufló aire en el extracto durante 5 horas a 240°C sin retorno del condensado y durante 4 horas a 300°C con retorno del con-

19.11.75

5 densado. El rendimiento de la fracción de cabezas fué de 3% aproximadamente, el del producto en el intervalo de 325 a 375°C, de 8% aproximadamente, en el intervalo de 375 a 400°C de 5% aproximadamente, y el de la fracción de colas de 84%, estando calculados todos los rendimientos sobre el peso antes de la destilación.

Ejemplo 3

10 3,0 l de un extracto obtenido a partir de un aceite lubricante de punto de ebullición comprendido entre 340 y 385°C y que tenía un valor de VGC de 0,960, fueron oxidados insuflando aire en el extracto (3 l/min.), con reflujo total y separación del agua formada, durante 10 horas a 300°C. El punto de reblandecimiento del producto era entonces de 88°C (Anillo y Bola).

15 Después se llevó a cabo la destilación en vacío (aproximadamente 0,3 mm de Hg.). Se recogió una fracción de cabezas que tenía un punto de ebullición a 760 mm de Hg de hasta 375°C, siendo el rendimiento de 4% en peso. Después se recogió una fracción entre 20 375 y 400°C, a 760 mm de Hg, siendo el rendimiento de 18% en peso. Se obtuvo como residuo un producto que hervía por encima de 400°C a 760 mm de Hg y tenía un punto 25

19.11.75

de reblandecimiento (Anillo y Bola) de 124°C, siendo el rendimiento de 71%, calculado sobre el peso antes de la oxidación.

5

Ejemplo 4

10

3,0 l de un extracto obtenido de un aceite lubricante de punto de ebullición comprendido entre 340 y 385°C y tenía un valor de VGC de 0,960, fueron oxidados insuflando aire en el extracto (3 l/min.) en presencia de 0,5% en peso de ZnO (0,44% en peso de Zn, calculado sobre el peso del extracto), con reflujo total y separación del agua formada, durante 11 horas a 300°C. El punto de reblandecimiento del producto era entonces de 83°C (Anillo y Bola).

15

20

Después se llevó a cabo la destilación en vacío (aproximadamente 0,3 mm de Hg). Se recogió una fracción que tenía un punto de ebullición, a 760 mm de Hg, comprendido entre 320 y 375°C, siendo el rendimiento de 4%. Se recogió otra fracción entre 375 y 400°C, a 760 mm de Hg, siendo el rendimiento de 16%. Se obtuvo como residuo un producto homogéneo que hervía por encima de 400°C a 760 mm de Hg, y que tenía un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola) de 123°C, siendo el rendimiento de 80%, calculado sobre el peso del extracto antes de

25

19.11.75

la oxidación. Se midió la penetración (según IP 49) que resultó ser de 3 mm/10 a una carga de 100 g durante 5 segundos y durante 500 segundos. La penetración para una fracción de producto correspondiente obtenida sin el uso de un catalizador, fué de 0 mm/10 respectivamente y 6 mm/10 a una carga de 100 g durante 5 y 500 segundos respectivamente.

Ejemplo 5

10

Un extracto según el Ejemplo 4, se oxidó del mismo modo descrito en el Ejemplo 4, pero el óxido de zinc fué reemplazado por 2% en peso de naftenato de cobalto (0,25% en peso de Co, calculado sobre el peso del extracto) como catalizador, y la oxidación se llevó a cabo durante 10 horas. El punto de reblandecimiento del producto fué entonces de 83°C. (Anillo y Bola).

15

Después se llevó a cabo la destilación en vacío (aproximadamente 0,3 mm de Hg). Se recogió una fracción que tenía un punto de ebullición a 760 mm de Hg, entre 320 y 400°C, siendo el rendimiento de 19%. Se obtuvo como residuo un producto homogéneo que hervía por encima de 400°C a 760 mm de Hg y tenía un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola) de 109°C, siendo el rendimiento de 81%, calculado sobre el peso del extracto

20

25

antes de la oxidación. La penetración (según IP 49) fué de 2,5 y 3 mm/10 a 5 y 500 segundos, respectivamente; carga 100 g.

5 Ejemplo 6

Se oxidó un extracto según el Ejemplo 4, del mismo modo descrito en el Ejemplo 4, pero el óxido de zinc fué reemplazado por 1% en peso de acetato de cobre (0,32% en peso de Cu, calculado sobre el peso del extracto) como catalizador, y se llevó a cabo la oxidación durante 12 horas. El punto de reblandecimiento del producto era entonces de 80°C.

Después se llevó a cabo la destilación en vacío (aproximadamente 0,3 mm de Hg). Se recogieron una primera fracción que tenía un punto de ebullición, a 760 mm de Hg, comprendido entre 320 y 360°C, y una segunda fracción que tenía un punto de ebullición, a 760 mm de Hg, comprendido entre 360 y 400°C, siendo los rendimientos de 2 y 18% respectivamente. Se obtuvo como residuo un producto homogéneo que hervía por encima de 400°C a 760 mm de Hg y tenía un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola) de 108°C, siendo el rendimiento de 80% calculado sobre el peso del extracto antes de la oxidación. La penetración (según IP 49) fué de 2 mm/10 a 5,

19.11.75

Ejemplo 8

5 3,0 l de un extracto obtenido a partir de un destilado de un aceite lubricante de punto de ebullición comprendido entre 295 y 340°C y que tenía un valor de VGC de 0,958, fueron oxidados insuflando aire en el extracto (3 l/min) con reflujo total y separación del agua formada, durante 10 horas a 300°C. El punto de reblandecimiento del producto era entonces de 85°C (Anillo y Bola).

10 1 parte en peso del extracto oxidado obtenido de este modo se mezcló triturando después con 9 partes en peso de bencina industrial (punto de ebullición 80-120°C) en un recipiente, mientras se agitaba a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se decantó la capa que sobrenadaba y el residuo se lavó con bencina, se filtró y se evaporó a 130°C. Se obtuvo como residuo un producto homogéneo que tenía un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola) > 150°C y punto de ebullición mínimo > 420°C, siendo el rendimiento de 50% aproximadamente, calculado sobre el peso del extracto antes de la oxidación.

15 La bencina fué eliminada del líquido que sobrenadaba, recogién dose después de llevar a cabo la destilación en vacío (aproximadamente 0,3 mm de Hg) una

19.11.75

fracción que tenía un punto de ebullición, a 760 mm de Hg, comprendido entre 320 y 420°C

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1A.- Un procedimiento de preparación de productos que comprenden aceites ligeros y una resina a partir de destilados de aceite mineral, cuyo procedimiento comprende oxidar un destilado de aceite mineral y/o un extracto por disolventes de un destilado de aceite mineral, haciendo pasar oxígeno por el destilado o el extracto, cuyo destilado o extracto tienen un contenido de carbono unido aromáticamente que corresponde a un valor de VGC de 0,85 por lo menos, fraccionar el destila-

20

25

15.4.77

do y/o el extracto oxidados por destilación, y recoger por lo menos una fracción que tiene un intervalo de punto de ebullición comprendido en la zona de temperatura de 320°C a 420°C aproximadamente, a 760 mm de Hg, y recuperar el residuo de destilación resinoso.

2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que se recoge una fracción que hierve a una temperatura comprendida entre 320°C y 375°C aproximadamente, a 760 mm de Hg.

3a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a ó 2a, en el que el destilado o el extracto tiene un peso molecular promedio comprendido entre 150 y 600.

4a.- Un procedimiento según la reivindicación 3a, en el que el peso molecular promedio está comprendido entre 200 y 500.

5a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 4a, en el que el contenido de carbono unido aromáticamente en el destilado o extracto, corresponde a un valor de VGC de 0,90 por lo menos.

6a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 5a, en el que el oxígeno está en forma de aire.

7a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 6a, en el que se aísla otra fracción que tiene una temperatura de ebullición mínima de 400°C o superior, a 760 mm de Hg.

15.4.77

8a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 7a, en el que el residuo de destilación se oxida haciendo pasar oxígeno por él, y se aísla una fracción que tiene una temperatura de ebullición mínima de 400°C o superior, mediante destilación o desorción de componentes con puntos de ebullición más bajos.

9a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 7a u 8a, en el que la fracción caliente con una temperatura de ebullición mínima de 400°C o superior, se enfría por pulverización.

10a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 9a, en el que se recoge también otra fracción que tiene un punto de ebullición comprendido entre 375°C y 400°C aproximadamente, a 760 mm de Hg.

11a.- Un procedimiento según la reivindicación 10a, en el que la otra fracción se recoge por destilación.

12a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7a a 10a, en el que las diversas fracciones se recogen en etapas de destilación separadas, cada una de cuyas etapas va precedida de una etapa de oxidación.

13a.- Un procedimiento según cualquiera de

las reivindicaciones 1^a a 12^a, en el que por lo menos parte de las sustancias que escapan del destilado y/o el extracto con los gases de oxidación, en una etapa de oxidación, se condensa y se devuelve al proceso.

5

14^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 13^a, en el que la oxidación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que es soluble en el destilado y/o el extracto oxidados, o se convierte en compuestos que son solubles en el destilado y/o el extracto oxidados, por reacción con el destilado y/o el extracto.

10

15^a.- Un procedimiento según la reivindicación 14^a, en el que el catalizador es una sal orgánica de un metal, un óxido metálico o una de sus mezclas.

15

16^a.- Un procedimiento según la reivindicación 15^a, en el que el metal es cromo, cobalto, níquel, hierro, cobre, manganeso o zinc.

20

17^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 15^a ó 16^a, en el que las sales orgánicas de un metal son sales metálicas de ácidos nafténicos o de ácidos carboxílicos alifáticos.

25

18^a.- Un procedimiento según la reivindicación 17^a, en el que el ácido carboxílico es ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico.

19^a.- Un procedimiento según cualquiera

19.11.75

de las reivindicaciones 14a a 18a, en el que la cantidad de catalizador usada corresponde a 0,01 a 2% en peso de metal, calculado sobre el destilado y/o el extracto que han de oxidarse.

5 20a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 19a, en el que la oxidación se lleva a cabo durante 7 horas por lo menos.

10 21a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7a a 20a, en el que la oxidación se lleva a cabo hasta un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola) de 100°C por lo menos, de la fracción que tiene una temperatura de ebullición mínima de 400°C o superior, a 760 mm de Hg.

15 22a.- Un procedimiento según la reivindicación 21a, en el que el punto de reblandecimiento está comprendido entre 105 y 140°C.

20 23a.- UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS QUE COMPRENDEN ACEITES LIGEROS Y UNA RESINA A PARTIR DE DESTILADOS DE ACEITE MINERAL.

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

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

Madrid, 16. ABR. 1977

5.

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Roger,



10

15

20

25

15.4.77

JMM/.