



ESPAÑA

19 ES	11 21 22	NUMERO 449529	10 A1
		FECHA DE PRESENTACION 2.7.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C10M	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA MEZCLA DE ACEITE LUBRICANTE.

71 SOLICITANTE (S)
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
135 East 42nd Street, New York New York 10017, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
Herbert Alexander McIntosh, estadounidense.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 Esta invención se refiere a la producción de aceite lubricante. Más especialmente, se refiere a la producción de aceites lubricantes de elevado índice de viscosidad, con mayores rendimientos.

5 Son conocidos diversos procedimientos para el refinado de aceites lubricantes, como destilación, refinado con disolvente, hidrorrefino, desparafinado con disolvente, tratamiento con ácido, contacto con arcilla e hidroacabado. Cuando se utilizan aceites de tipo residual, generalmente también se requiere una operación preliminar de desasfaltado. En las etapas de proceso antes citadas, la destilación se emplea como medio de separación del aceite crudo en fracciones de viscosidades variables. El refinado con disolvente, por ejemplo con furfural o dióxido de azufre, se emplea normalmente como medio de separar los compuestos aromáticos para mejorar el índice de viscosidad. El hidrorrefino ha sido sugerido como sustituto del refinado con disolventes ya que produce una reducción del contenido en aromáticos del aceite por hidrogenación de los ciclos aromáticos. También produce una reducción del peso molecular promedio del aceite lubricante crudo. El desparafinado con disolvente, utilizando por ejemplo una mezcla de una cetona de bajo peso molecular, v.g. metiletilcetona, y un compuesto aromático como benceno o tolueno, se utiliza para mejorar el punto de fluidez del aceite y el contacto con arcilla se emplea generalmente como etapa final para mejorar todavía más el color y neutralizar el aceite después del tratamiento con ácido. El hidroacabado, que es una hidrogenación catalítica suave, también ha sido sugerido como sustituto del contacto con arcilla.

20
25
30 En una operación típica, el aceite crudo es desti-

1 lado a una presión inferior a la atmosférica para producir
destilados de aceite lubricante y un residuo de vacío, los
destilados son refinados con disolvente o hidrorrefinados y
después el disolvente es desparafinado y acabado ya sea por
5 contacto con arcilla o por hidroacabado. El residuo es desas-
faltado y sometido prácticamente al mismo tratamiento.

En cada una de las etapas de proceso antes cita-
das, todas ellas contribuyen al rendimiento total del aceite
lubricante refinado producido. Por ejemplo, la producción
10 de 10.000 barriles de un aceite lubricante normalmente re-
quiere alrededor de 33.400 barriles de un residuo de vacío.
En la etapa de desasfaltado, el rendimiento de residuo desas-
faltado habitualmente asciende a alrededor del 80 % de la
carga. Cabe esperar que el hidrorrefino del residuo desasfal-
15 tado dé lugar a un rendimiento de aceite lubricante de alre-
dedor del 53,5 %. Se produce otra nueva pérdida en el despa-
rafinado con disolvente del aceite lubricante hidrorrefinado
en el que se obtiene un rendimiento de desparafinado con di-
solvente de alrededor del 70 %. De hecho, esto da lugar a
20 un rendimiento del aceite lubricante producido de alrededor
del 33 %, calculado sobre la carga. Se observará que un
tratamiento más severo en cualquiera de estas etapas o en to-
das ellas daría lugar a una pérdida todavía mayor de rendi-
miento.

25 Esta invención proporciona un procedimiento pa-
ra la producción de una mezcla de aceite lubricante que con-
siste en destilar un aceite de petróleo crudo para producir
un destilado de aceite ligero, con un punto de ebullición
inicial comprendido entre 600 y 650°F (315 y 343°C) y un
30 punto final entre 800 y 850°F (426 y 454°C) y una fracción

1 residual con un punto de ebullición inicial entre 800 y 850°F
(426 y 454°C); separar la fracción residual en un destilado
5 crudo pesado y un residuo de vacío; desasfaltar el residuo
de vacío; hidrorrefinar el destilado crudo pesado y/o el re-
siduo desasfaltado sobre un catalizador de hidrorrefino a
una temperatura comprendida entre 600 y 900°F (315 y 482°C)
y una presión entre 800 y 5000 psig (56,2 y 351,5 kg/cm² ma-
nométricos) y una velocidad espacial entre 0,1 y 5 v/v/hora,
10 en presencia de hidrógeno añadido; separar el efluente hidro-
rrefinado en un gas rico en hidrógeno, una primera fracción
hidrorrefinada con un punto final entre 600 y 650°F (315 y
343°C), una fracción hidrorrefinada ligera con un punto de
ebullición inicial entre 600 y 650°F (315 y 343°C) y un
15 punto final entre 800 y 850°F (426 y 454°C) y una fracción
residual con un punto de ebullición inicial entre 800 y 850°F
(426 y 454°C); y mezclar la fracción residual con una propor-
ción entre 50 y 200 % en volumen, calculada sobre dicha frac-
ción hidrorrefinada ligera, del destilado de aceite ligero.

20 El residuo desasfaltado, el destilado pesado o
una mezcla de ambos, constituye una alimentación que se so-
mete a hidrorrefino, con lo que una parte sustancial de los
compuestos aromáticos presentes se convierte en compuestos
más saturados y donde se produce una transposición molecular
considerable, teniendo lugar cierto craqueo, de tal forma que
25 el peso molecular promedio del producto es menor que el pe-
so molecular promedio de la alimentación.

30 El hidrorrefino es efectuado, en una realización
preferida, haciendo pasar la alimentación en contacto con un
lecho fijo de catalizador de hidrorrefino bajo las condicio-
nes antes indicadas, introduciendo hidrógeno a un caudal com

1 prendido entre 1000 y 20.000 pies³ standard por barril de
carga (28,3 y 566 m³/barril). Preferiblemente, la temperatu-
ra se mantiene entre 650 y 850°F (343 y 454°C), la presión
entre 1000 y 3000 psig (70 y 210 kg/cm² manométricos), la ve-
5 locidad espacial entre 0,15 y 1,5 v/v/hora y el caudal de hi-
drógeno entre 3000 y 10.000 scfb (84,9 y 283 m³/barril).

El hidrógeno utilizado en el procedimiento no tie-
ne que ser necesariamente puro. Puede utilizarse un hidrógeno
con una pureza del 65 % como mínimo y preferiblemente del 70 %
10 como mínimo. Son satisfactorios el hidrógeno electrolítico,
el hidrógeno producido como subproducto del reformado cata-
lítico de la nafta y el hidrógeno producido por oxidación
parcial de un material hidrocarbonoso seguido de conversión
por desplazamiento y separación de CO₂.

15 El catalizador utilizado en la etapa de hidrorre-
fino comprende un componente hidrogenante sobre un soporte.
El componente hidrogenante está constituido adecuadamente por
un metal del Grupo VIII o un compuesto del mismo, preferible-
mente en mezcla con un metal del Grupo VI o un compuesto del
20 mismo. Son ejemplos de metales del Grupo VIII el hierro, el
cobalto y el níquel y de metales del Grupo VI el molibdeno
y el wolframio. El componente hidrogenante se encuentra nor-
malmente en forma de óxido cuando se carga en la zona de
reacción. Si se desea, el catalizador puede ser sulfurado
25 antes de utilizarlo por contacto con un agente sulfurante
como H₂S, metilmercaptano y similares.

El metal del grupo del hierro debe encontrarse
en una proporción comprendida aproximadamente entre 2 y 40 %,
preferiblemente entre 2 y 12 %, calculado sobre el peso total
30 del compuesto catalizador. Cuando hay presente un metal del

1 Grupo VI, normalmente se encuentra en una proporción compren-
dida entre 5 y 40 % aproximadamente, sobre el peso del com-
puesto catalizador, siendo la proporción preferida entre 10
y 30 % en peso.

5 El soporte del catalizador está constituido por
un óxido inorgánico refractario como alúmina, sílice, circo-
nia, magnesia y mezclas de los mismos. Preferiblemente, en el
caso de una alimentación destilada, el soporte está constituí-
do fundamentalmente por alúmina y contiene alrededor de 2-15 %
10 de sílice. Cuando la alimentación es un residuo desasfaltado,
el soporte también puede contener alrededor de 5-45 % en pe-
so de una zeolita cristalina con unos tamaños de poro unifor-
mes, de 6 a 15 Å, tales como la faujasita o la zeolita Y y
con un contenido reducido en metal alcalino. Estas zeolitas
15 pueden prepararse de forma conocida en la técnica, según la
cual el metal alcalino presente en la zeolita natural o sin-
tética se separa y sustituye por hidrógeno o un metal de las
tierras raras. Además, el soporte que contiene zeolita tam-
bién debe contener un óxido inorgánico refractario amorfo
20 como alúmina, sílice, magnesia, circonia y similares o mez-
clas de los mismos, preferiblemente mezclas de alúmina y
sílice. El catalizador puede encontrarse en forma de lecho
fijo, lecho móvil o suspensión, siendo una realización pre-
ferida un lecho fijo de catalizador en partículas. El flujo
25 de reactivo puede ser ascendente o descendente o la alimen-
tación puede pasar a través de la zona de reacción en contra-
corriente con el hidrógeno. Preferiblemente, el hidrógeno y
la alimentación se hacen descender a través de un lecho fijo
de catalizador en gránulos.

30 El efluente de la zona de hidrorrefino pasa a una

1 zona de separación a alta presión de donde sale un gas rico
en hidrógeno que ventajosamente es reciclado a la zona de
hidrorrefino. Para evitar la acumulación de impurezas, una
5 parte del hidrógeno reciclado puede ser sangrada del sistema
y sustituida por hidrógeno limpio. El hidrógeno reciclado
también puede ser sometido a un tratamiento de purificación
como lavado, por ejemplo, con agua o dietanolamina o con so-
luciones ácidas. Después el resto del efluente de la zona de
10 hidrorrefino se separa en una fracción hidrocarbonada de hi-
drocarburos de punto de ebullición relativamente bajo, es de-
cir, los hidrocarburos que hierven hasta unos 600-650°F (315-
343°C), como se hace normalmente en la práctica de refino con-
vencional. El resto del efluente de la zona de hidrorrefino,
15 es decir, la fracción de aceite lubricante residual, con un
punto de ebullición inicial de alrededor de 600-650°F (315-
343°C), se somete después a un fraccionamiento adicional pa-
ra separar de la misma una segunda fracción hidrocarbonada
con un punto de ebullición final de 800-850°F (426-454°C)
20 aproximadamente. Esta segunda fracción hidrocarbonada se sus-
tituye por una fracción con un intervalo de ebullición esen-
cialmente igual, en una proporción comprendida aproximadamen-
te entre 50 y 200 % en volumen, calculado sobre la segunda
fracción, que ha sido obtenida a partir de un destilado vir-
25 gen que en una realización específica ha sido refinado con
disolvente para separar los productos aromáticos. Este aceite
nuevo deriva ventajosamente del mismo crudo que la carga ori-
ginal. En este aspecto, el término aceite nuevo significa un
aceite que no ha sido hidrorrefinado o hidrocraqueado. En
30 una realización preferida, el aceite nuevo se agrega en una
proporción prácticamente igual a la de la segunda fracción.

1 La mezcla de aceite nuevo y aceite hidrorrefina-
do puede ser sometida después a desparafinado para rebajar el
punto de fluidez. En una realización de la invención, el acei-
te se pone en contacto con un agente desparafinante tal como
5 una mezcla que contiene alrededor de 40-60 % en volumen de
una cetona de bajo peso molecular que contiene de 3 a 9 áto-
mos de carbono, como acetona, metiletilcetona o butilcetona
normal y 60-40 % en volumen de un compuesto aromático mono-
cíclico como benceno o tolueno, en una relación de alrededor
10 de 3-4 partes en volumen de disolvente por volumen de aceite,
se enfría la mezcla a una temperatura de 0 a -20°F (-18 a
-29°C) y el componente céreo se separa por filtración o cen-
trifugación. El filtrado o líquido que sobrenada se somete
después a destilación instantánea y evaporación para separar
15 el disolvente residual.

Alternativamente, el desparafinado puede reali-
zarse haciendo pasar el aceite hidrorrefinado o su mezcla con
el aceite nuevo en contacto con un catalizador formado por
un componente hidrogenante como el utilizado en el cataliza-
20 dor de hidrorrefino sobre soporte de mordenita descationizada.
Preferiblemente el soporte se forma tratando una mordenita
sintética con ácido como HCl 6N para reducir el contenido en
metal alcalino y sustituir los iones metálicos alcalinos por
iones hidrógeno. Para aumentar su actividad, la mordenita se
25 trata con ácido hasta el punto de que una parte de la alúmi-
na es lixiviada para producir una mordenita con una relación
molar de sílice a alúmina de 20 como mínimo. El desparafina-
do catalítico se realiza poniendo el aceite en contacto con
un lecho del catalizador a una temperatura de 450°F (232°C)
30 como mínimo, una presión de 100 psig (7 kg/cm² manométricos)

1 como mínimo, una velocidad espacial alrededor de 0,2 a 4,0 v/
v/hora y un caudal de hidrógeno del orden de 1000-10.000 scfb
(28,3-283 m³/barril). Las condiciones preferidas son una tem-
5 peratura entre 450 y 850°F (232 y 454°C), una presión entre
100 y 1500 psig (7,0 y 105,5 kg/cm² manométricos), una veloci-
dad espacial de 0,2 y 2,0 y un caudal de hidrógeno entre 1200
y 5000 scfb (33,9 y 141,5 m³/barril).

El aceite nuevo y la fracción de aceite lubrican-
te residual pueden ser refinados con disolvente y desparafi-
nados independientemente y después mezclados o la mezcla pue-
de tener lugar antes del desparafinado y/o del refinado con
disolvente. Por ejemplo, el residuo de vacío puede ser desas-
faltado, hidrorrefinado y el aceite lubricante hidrorrefinado
puede ser desparafinado con disolvente. El aceite nuevo puede
15 ser refinado con disolvente y desparafinado independientemente
o mezclado con el aceite hidrorrefinado, desparafinando des-
pués la mezcla. Alternativamente, en especial si se desea un
producto estable a la luz ultravioleta, el aceite hidrorre-
finado puede ser refinado con disolvente independientemente o
20 mezclado con el aceite nuevo y la mezcla refinada con disolver-
te y desparafinada. Si se refina con disolvente independiente-
mente, el aceite nuevo y el aceite hidrorrefinado pueden ser
mezclados antes o después del desparafinado con disolvente.

La cantidad de fracción de 600-650°F (315-343°C)
25 a 800-850°F (426-454°C) presente en el efluente de la zona de
hidrorrefino variará con el material de carga y con la severi-
dad de las condiciones de reacción de hidrorrefino. Normalmen-
te, oscilará entre alrededor de 5 y 30 % del volumen del efluen-
te que hierve por encima de 600-650°F (315-343°C).

30 En el siguiente ejemplo, que se da con fines ilus-

1 trativos solamente, la alimentación es un residuo desasfaltado con las siguientes características:

TABLA I

	Densidad, °API	22,1
5	Viscosidad, SSU/210°F (99°C)	187,6
	Indice de viscosidad	80
	Residuo carbonoso, % en peso	2,22
	Azufre, % en peso	0,36
	Nitrógeno básico, ppm	370
10	Nitrógeno total, ppm	1007

El catalizador de hidrorrefino responde a las siguientes especificaciones:

TABLA II

	Cobalto, % en peso	2,3
15	Molibdeno, % en peso	10,3
	Alúmina, % en peso	79,7
	Sílice, % en peso	3,9
	Superficie específica, m ² /g	290
	Volumen de poros, cc/g	0,63

20 Las condiciones de transformación en el reactor de hidrorrefino son las siguientes:

TABLA III

	Temperatura, °F (°C)	815 (434)
	Velocidad espacial, v/v/hora	0,5
25	Caudal de hidrógeno, scfb (m ³ /barril)	5000 (141,5)
	Presión parcial de hidrógeno, psig (kg/cm ²)	1500 (105,5)

30 En la etapa de refino con disolvente, el disolvente es N-metil-2-pirrolidona y se utiliza a una dilución de 100 % en volumen a una temperatura de 170°F (77°C). El

1 desparafinado con disolvente se efectúa empleando una mezcla
de partes iguales en volumen de metiletilcetona y tolueno,
utilizando 2 partes de disolvente por parte de aceite y fil-
trando a una temperatura de -15°F (-26°C).

5 EJEMPLO 1

La carga obtenida de un residuo de vacío con un
rendimiento del 80 % por desasfaltado con propano a una do-
sis de 775 % en volumen y una temperatura de 145°F (63°C)
es hidrorrefinada en las condiciones antes establecidas ha-
ciéndola descender junto con hidrógeno a través de un lecho
10 fijo de catalizador en gránulos y el material que hierve por
debajo de 625°F (330°C) se separa del efluente. El resto del
efluente, un aceite lubricante con un punto de ebullición
inicial de unos 625°F (330°C) tiene las siguientes propie-
dades:

15 TABLA IV

Densidad, °API	30,1
Viscosidad, SSU/210°F(99°C)	49,7
Índice de viscosidad	121

20 EJEMPLO 2

Este ejemplo es una ampliación del Ejemplo 1, en
el que la porción de $625^{\circ}\text{F}+$ (330°C) del efluente de la zona
de hidrorrefino es fraccionada para separar la fracción que
hierve entre 625 y 825°F (330 t 441°C), que asciende aproxi-
25 madamente al 10,5 % del volumen de la fracción de $625^{\circ}\text{F}+$
($330^{\circ}\text{C}+$). A la porción de $825^{\circ}\text{F}+$ ($441^{\circ}\text{C}+$) del efluente se
agrega una cantidad igual de una fracción de aceite ligero
refinada con disolvente, de 625 - 825°F (330 - 441°C), obtenida
a partir del mismo crudo que la alimentación. Los datos del
30 aceite ligero y de la mezcla son los siguientes:

TABLA V

	<u>Aceite ligero</u>	<u>Mezcla</u>
Densidad, °API	35,5	34,7
Viscosidad, SSU/210°F(99°C)	38,2	50,5
Indice de viscosidad	110	131

Estos datos indican que separando la porción ligera del aceite hidrocraqueado y sustituyéndola por un aceite ligero no hidrocraqueado, esencialmente del mismo intervalo de ebullición, se obtiene una mezcla de aceite lubricante con un índice de viscosidad mucho más alto. También se observará que el índice de viscosidad de la mezcla es mayor que el índice de viscosidad de cualquiera de los componentes. El Ejemplo 2 también representa un aumento de rendimiento ya que, por el procedimiento del Ejemplo 1, se requieren 33.378 barriles de residuo para producir 10.000 barriles de un aceite con un punto de fluidez de 0°F (-17,7°C) y un índice de viscosidad de 115 por desasfaltado, hidrotrefino y también desparafinado con disolvente, mientras que por el procedimiento del Ejemplo 2, seguido de desparafinado con disolvente, con 30.788 barriles de residuo y 2151 barriles de la fracción de 625-825°F (330-441°C) de destilación directa, se obtiene un producto esencialmente equivalente tanto en rendimiento como en calidad.

Estos ejemplos demuestran que mediante el procedimiento de esta invención puede obtenerse un aceite lubricante con un índice de viscosidad más alto que el obtenido a partir del mismo material mediante los procedimientos de la técnica anterior y ello con un mayor rendimiento. El rendimiento puede ser todavía mayor si es admisible un aumento menor del índice de viscosidad, realizando las diversas etapas en con-

1 diciones más suaves.

Evidentemente, pueden introducirse muchas modificaciones en la invención aquí descrita sin apartarse del espíritu y alcance de la misma y, por lo tanto, solamente son válidas las limitaciones indicadas en las reivindicaciones del apéndice.

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

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para la producción de una mezcla de aceite lubricante, caracterizado por:

(1) destilar un aceite de petróleo crudo para producir un destilado de aceite ligero con un punto de ebullición inicial entre 600 y 650°F (315 y 343°C) y un punto final entre 800 y 850°F (426 y 454°C) y una fracción residual con un punto de ebullición inicial de 800 a 850°F (426 a 454°C);

(2) separar la fracción residual en un destilado crudo pesado y un residuo de vacío;

20 (3) desasfaltar el residuo de vacío;

(4) hidrorrefinar el destilado crudo pesado y/o el residuo desasfaltado sobre un catalizador de hidrorrefino, a una temperatura comprendida entre 600 y 900 °F (315 y 482°C) y una presión entre 800 y 5000 psig (56,2 y 351,5 kg/cm² manométricos) y una velocidad espacial entre 0,1 y 5 v/v/hora, en presencia de hidrógeno añadido;

25 (5) separar el efluente hidrorrefinado de la etapa (4) en un gas rico en hidrógeno, una primera fracción hidrorrefinada con un punto final entre 600 y 650°F (315 y 343°C), una fracción hidrorrefinada ligera con un punto de ebu-
30

1 llición inicial entre 600 y 650°F (315 y 343°C) y un punto
to final entre 800 y 850°F (426 y 454°C) y una fracción
residual hidrorrefinada con un punto de ebullición ini-
cial entre 800 y 850°F (426 y 454°C) y

5 (6) mezclar la fracción residual hidrorrefinada de la etapa
(5) con 50 a 200 % en volumen, calculado sobre dicha
fracción hidrorrefinada ligera, del destilado de aceite
ligero de la etapa (1).

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
caracterizado porque el destilado de aceite ligero de la
etapa (1) tiene una viscosidad comprendida entre 30 y 50
SSU a 210°F (99°C).

15 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones
1 o 2, caracterizado porque el destilado de aceite de la
etapa (1) es refinado con disolvente antes de mezclarlo con
la fracción residual de la etapa (6).

20 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones
1 a 3, caracterizado porque la mezcla de la etapa (6) es des-
parafinada por contacto con una mezcla disolvente que com-
prende una cetona de 3 a 9 átomos de carbono y un hidrocar-
buro aromático monocíclico o con un catalizador que contie-
ne mordenita en condiciones de craqueo de parafinas.

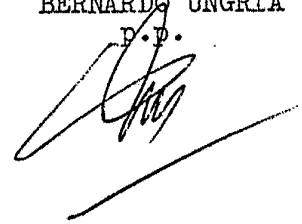
25 5. Un procedimiento según las Reivindicaciones
1 a 4, caracterizado porque la mezcla de la etapa (6) es
refinada con disolvente empleando furfural.

30 6. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA MEZCLA DE ACEITE
LUBRICANTE/

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de quince páginas
mecanografiadas.

5 Madrid, 2 julio 1.976
 BERNARDO UNGRIA
 P.P.



10

15

20

25

30