

-5 ENE 1979

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) ES	(10) AI
(12) NUMERO	471.854
(13) FECHA DE PRESENTACION	19-Julio-1.978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 817.309	(32) FECHA 20-7-77	(33) PAIS E.U.A.
---	-----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ACEITE ESPECIAL DE ALTA CALIDAD"

(71) SOLICITANTE (S)
MOBIL OIL CORPORATION (File: F-9509)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)
Bernard Martin Gillespie, Kenneth Walter Smith y Michael Sebastian Sarli.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.423)

1 - Campo de la invención

5 La invención se refiere a la fabricación de productos oleosos viscosos de alta calidad a partir de fracciones de petróleo crudo y está dirigida en especial a la preparación de aceites especiales de muy baja temperatura de fluidez crítica, tales como aceites de aislamiento eléctrico y aceites de refrigerador, a partir de cargas de crudo de alto contenido de parafina clasificados comúnmente como de "base parafínica" en comparación con los crudos de "base nafténica". Los últimos son relativamente pobres en parafinas de cadena recta y proporcionan fracciones viscosas mediante destilación que poseen inherentemente temperaturas de fluidez crítica bajas. La invención está tipificada por un procedimiento para la preparación de aceites de transformador y también de aceites de refrigerador, y está aptamente considerada con referencia a las propiedades críticas que se requieren de tales aceites.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

20 Los transformadores de energía eléctrica se llenan comúnmente con un aceite que sirve de dieléctrico y como medio de transferencia de calor. Tales aceites deben ser muy estables, es decir químicamente inertes, con objeto de que las propiedades físicas y eléctricas del aceite no cambien durante el servicio. También deben ser capaces de fluir libremente a temperaturas bajas para efectuar la función de intercambio de calor, así como dispersar los productos de degradación que pueden surgir de la descarga en corona en el interior del transformador. Por razones semejantes, el aceite debe tener una viscosidad baja o moderada. Los puntos de inflamación y de combustión son también pro-

1 - propiedades requeridas con objeto de que una elevación temporal de la temperatura de la instalación no cree un riesgo indebido de incendio.

Se consiguen puntos de inflamación y de combustión elevados empleando fracciones de petróleo de alto punto de ebullición. Pero, en general, las fracciones de punto de ebullición más alto tienen viscosidades mayores. El compromiso de conseguir puntos de inflamación y de combustión aceptables y viscosidad aceptable da como resultado la selección de fracciones de intervalo de ebullición comprendido entre aproximadamente 232° y 566°C, el intervalo en el que se encuentran las parafinas rectas y ligeramente ramificadas que solidifican a temperaturas tales que hacen que la fracción total falle en las especificaciones de los ensayos de punto de enturbiamiento y de temperatura de fluidez crítica para aceites de transformador.

Por las razones indicadas la práctica de la industria del refinado del petróleo ha sido preparar aceites de transformador a partir de fracciones de crudo de base nafténica de intervalo de ebullición adecuado. El costo de desparafinar otros crudos hasta la baja temperatura de fluidez crítica requerida de los aceites de transformador mediante el equipo convencional de desparafinado con disolventes, disponibles en la actualidad en las refinerías, es tan alto que es impracticable. Así pues, los refinadores han satisfecho una especificación de la temperatura de fluidez crítica de -34°C o inferior, por tratamiento de destilados nafténicos hasta un grado tal que la expresión "aceite de transformador" ha sido aceptable como significando refinado de un destilado nafténico. Consideraciones similares a las recién

1 acabadas de hacer con respecto a los aceites de transforma-
dor se aplican igualmente bien a aceites de refrigerador,
es decir, aceites usados para lubricar compresores de refri-
geración.

5 En épocas recientes han llegado a estar disponi-
bles técnicas para el desparafinado catalítico de cargas de
petróleo. Un proceso de tal naturaleza desarrollado por la
British Petroleum se describe en The Oil and Gas Journal de
10 fecha 6 de enero de 1975 en las páginas 69-73. Véase tam-
bién la patente de Estados Unidos 3.668.113. En la patente
28.398 vuelta a publicar se describe un procedimiento de
desparafinado catalítico con un catalizador que comprende
zeolita ZSM-5. Tal procedimiento combinado con hidrotérmi-
ca catalítica, se describe en la patente de Estados Uni-
15 dos 3.894.938.

SUMARIO DE LA INVENCION

Se aplican procesos unitarios conocidos a fraccio-
nes de crudos parafínicos, en sucesión particular y dentro
de límites para preparar aceites especiales tales como los
20 usados en transformadores de energía eléctrica y en compre-
sores de refrigeración. La primera etapa después de la pre-
paración de una fracción de intervalo de ebullición adecua-
do es extracción con un disolvente que es selectivo para
los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, furfural, fenol
25 o clorex, para separar los componentes indeseables de la
fracción. El refinado procedente de la etapa de refinado
con disolvente es desparafinado catalíticamente después en
mezcla con hidrógeno sobre un catalizador de una zeolita de
aluminosilicato que tiene una proporción de sílice a alúmi-
30 na superior a 12 y un índice de restricción de 1 a 12. El

1 - aceite desparafinado se trata con hidrógeno para saturar
olefinas y reducir el color del producto. Preferiblemente
el efluente total procedente del desparafinador, incluyendo
hidrógeno, se hace pasar en cascada al reactor de hidrogena-
5 ción y el producto de reacción se destila después, es de-
cir, se priva de los productos de cabeza por destilación,
para separar productos de bajo punto de ebullición del des-
parafinado y cumplir las especificaciones de punto de infla-
mación y de combustión, pero la destilación puede ser lleva-
10 da a cabo entre etapas sobre el efluente del desparafinador.

DESCRIPCION DE REALIZACIONES ESPECIFICAS

Los crudos de base parafínica (a veces llamados
"base parafínica") de los que se obtiene el material de car-
ga por destilación, constituyen una clase bien reconocida
15 de petróleos crudos. Muchas escalas han sido ideadas para
la clasificación de crudos, algunas de las cuales se descri-
ben en el Capítulo VII Evaluation of Oil Stocks de "Petro-
leum Refinery Engineering", W.L. Nelson, McGraw-Hill, 1941.
Una escala conveniente identificada por Nelson en la pági-
20 na 69 lleva consigo la determinación del punto de enturbia-
miento del Bureau of Mines "Key Fraction No. 2" que hierve
entre 275° y 300°C a 40 mm de presión. Si el punto de entur-
biamiento de esta fracción es superior a -15°C el crudo se
considera que es de base parafínica, y por tanto inadecua-
do para la preparación de aceites de transformador o acei-
25 tes de refrigerador mediante el conocimiento tradicional.

En la práctica de la presente invención se toma,
mediante destilación de tal crudo de base parafínica, una
fracción que tiene un punto de ebullición inicial de, por
lo menos, aproximadamente 232°C y un punto de ebullición

1 final de menos de aproximadamente 566°C. Tal fracción es re
finada con disolvente mediante extracción a contracorriente
con por lo menos, un volumen igual (100 vol.%) de un disol-
5 vente selectivo tal como el furfural. Se prefiere usar de
1,5 a 2,5 volúmenes de disolvente por volumen de aceite. El
refinado con furfural se somete a desparafinado catalítico
mezclando con hidrógeno y poniendo en contacto a 260°-357°C
con un catalizador que contiene un metal de hidrogenación y
zeolita ZSM-5 u otra zeolita de aluminosilicato que tiene
10 una proporción de sílice/alúmina superior a 12 y un índice
de restricción de 1 - 12, y una velocidad espacial (VEHL)
de 0,1 a 2,0 volúmenes de aceite de carga por volumen de ca-
talizador por hora. La velocidad espacial preferida es 0,5
a 1,0 VEHL. El efluente del desparafinado catalítico se ha-
15 ce pasar después en cascada a un reactor de hidrogenación
que contiene como catalizador un componente de hidrogena-
ción sobre un soporte no ácido, tal como cobalto-molibdato
o níquel-molibdato sobre alúmina. El reactor de hidrogena-
ción opera a 218° - 316°C, preferiblemente a 246° - 288°C y
20 a una velocidad espacial semejante a la del reactor de des-
parafinado catalítico. Las reacciones se llevan a cabo a
presiones parciales de hidrógeno de 10,5 - 105 kg/cm² abs.,
en las entradas del reactor, y preferiblemente a 17,5 - 35
kg/cm² abs., con 12 a 120 m³ de hidrógeno en condiciones
25 normales por 100 litros de carga, preferiblemente de 36 a
60 m³c.n./100 litros.

La reacción de desparafinado catalítico produce
olefinas que podrían perjudicar a las propiedades del pro-
ducto de aceite desparafinado, si son retenidas. Estas son
30 saturadas por hidrogenación en el reactor de hidrogenación,

1 reacción puesta de manifiesto por la elevación de la tempe-
ratura en la primera porción del reactor de hidrogenación, y
confirmada por análisis químico de la alimentación y el pro-
ducto tratado con hidrógeno. Mediante estos medios es posi-
5 ble preparar aceites de transformador o aceites de refrige-
rador, estables, de buena calidad, que tienen puntos de flui-
dez crítica inferiores a -54°C .

En algunos casos puede ser deseable desparafinar
parcialmente el material de carga mediante técnicas conven-
10 cionales de desparafinado con disolventes, es decir hasta
un punto de fluidez crítica comprendido entre -12°C y apro-
ximadamente 10°C . Las parafinas de punto de ebullición supe-
rior así retiradas son las de mayor dureza y mayor valor co-
mercial que las parafinas separadas al tomar el producto to-
15 davía inferior en el intervalo de temperatura de fluidez
crítica de -34°C e inferior.

Los fragmentos craqueados (e hidrogenados) proce-
dentes del craqueo de moléculas parafínicas en el desparafi-
nador catalítico tienen efectos adversos sobre los puntos
20 de inflamación y combustión del producto y por consiguiente
son separados mediante destilación del producto hasta las
especificaciones de punto de inflamación y combustión.

El catalizador empleado en el reactor de despara-
finado catalítico y la temperatura en tal reactor son impor-
25 tantes para el éxito en la obtención de buenos rendimientos
y de un producto de temperatura de fluidez crítica muy ba-
ja. El catalizador del reactor de hidrogenación puede ser
cualquiera de los catalizadores disponibles en el comercio
para tal fin, pero la temperatura debe ser mantenida dentro
30 de límites estrechos para obtener los mejores resultados.

1 La técnica de extracción con disolvente es bien
conocida en el gremio y no se necesita aquí una revisión de
tallada. La rigurosidad de la extracción está ajustada a la
composición de la carga para que cumpla las especificacio-
5 nes para aceites especiales tales como aceites de transfor-
mador y aceites de refrigerador; esta rigurosidad será de-
terminada en la práctica de esta invención conforme a méto-
dos bien establecidos.

10 La etapa de desparafinado catalítico se lleva a
cabo a temperaturas de 260° a 357°C. A temperaturas superio-
res a 357°C, el índice de bromo del producto aumenta apre-
ciablemente y la estabilidad de oxidación del producto fi-
nal después del tratamiento hidrogenante falla en el ajuste
a las especificaciones.

15 El catalizador de desparafinado es una composi-
ción de un metal de hidrogenación, preferiblemente un metal
del Grupo VIII de la tabla periódica, asociado con la forma
ácida de una zeolita de aluminosilicato que tiene una pro-
porción de sílice/alúmina superior a 12 y un índice de res-
20 tricción de 1 a 12.

25 Una característica importante de la estructura
cristalina de esta clase de zeolitas es que proporciona un
acceso restringido, y salida desde el espacio libre intra-
cristalino en virtud de tener una dimensión de poro mayor
de aproximadamente 5 Angstroms y ventanas de poro de aproxi-
madamente un tamaño tal como el que sería proporcionado por
anillos de átomos de oxígeno de 10 miembros. Ha de entender-
se, como es lógico, que estos anillos son los formados por
la disposición regular de los tetraedros que constituyen el
30 retículo aniónico del aluminosilicato cristalino, estando

1 unidos los propios átomos de oxígeno a los átomos de silicio o aluminio en los centros de los tetraedros. Brevemente, las zeolitas de tipo preferido útiles en esta invención poseen, en combinación: una proporción molar de sílice a
5 alúmina de por lo menos aproximadamente 12; y una estructura que proporciona un acceso restringido al espacio cristalino libre.

La proporción de sílice a alúmina a la que se ha aludido puede ser determinada mediante análisis convencional. Esta proporción se entiende que representa, tan estrechamente como es posible, la proporción en el retículo aniónico rígido del cristal de zeolita y excluye el aluminio en el aglutinante o en forma catiónica o de otra forma en el interior de los canales. Aun cuando las zeolitas con una
15 proporción de sílice a alúmina de por lo menos 12 son útiles, se prefiere usar zeolitas con proporciones superiores, de por lo menos, aproximadamente, 30. Tales zeolitas, después de activación, adquieren una capacidad de adsorción intracristalina para hexano normal que es mayor que para el
20 agua, es decir, exhiben propiedades "hidrófobas". Se cree que este carácter hidrófobo es ventajoso en la presente invención.

Las zeolitas típicas útiles en esta invención adsorben libremente hexano normal y tienen una dimensión de
25 poro mayor de aproximadamente 5 Angstroms. Además, la estructura debe proporcionar un acceso restringido para moléculas mayores. A veces es posible juzgar a partir de una estructura cristalina conocida si existe tal acceso restringido. Por ejemplo, si las únicas ventanas de poro en un cristal se forman mediante anillos de átomos oxígeno de 8 miembros

1 bro, entonces el acceso por moléculas de sección transver-
sal mayor que la del hexano normal es excluido y la zeolita
no es del tipo deseado. Se prefieren ventanas de anillos de
5 10 miembros, aun cuando, en algunos casos, una contorsión o
bloqueo de los poros excesiva puede hacer ineficaces estas
zeolitas. Los anillos de doce miembros no parecen, en gene-
ral, ofrecer suficiente restricción para producir las con-
versiones ventajosas, aun cuando existan estructuras contor-
sionadas tales como la TMA offretita que es una zeolita
10 efectiva conocida. Asimismo, pueden concebirse estructuras,
debidas a bloqueo de poros u otras causas, que pueden ser
eficaces.

En vez de intentar juzgar de la estructura del
cristal si una zeolita posee o no el acceso restringido ne-
15 cesario, puede llevarse a cabo una sencilla determinación
del "índice de restricción" haciendo pasar continuamente
una mezcla de pesos iguales de hexano normal y 3-metilpenta-
no sobre una pequeña muestra, aproximadamente 1 gramo o me-
nos, de catalizador a presión atmosférica según el procedi-
20 miento siguiente. Una muestra de la zeolita en forma de nó-
dulos o piezas extruidas, se tritura hasta obtener un tama-
ño de partícula aproximadamente igual al de arena gruesa y
se monta en un tubo de vidrio. Antes de efectuar el ensayo,
la zeolita se trata con una corriente de aire a 538°C duran-
25 te 15 minutos por lo menos. La zeolita se inunda entonces
con helio y se ajusta la temperatura entre 288°C y 510°C pa-
ra dar una conversión global comprendida entre 10% y 60%.
La mezcla de hidrocarburos se hace pasar a una velocidad es-
pacial de líquido por hora de 1 (es decir, 1 volumen de hi-
drocarburo líquido por volumen de zeolita por hora) sobre
30

1 la zeolita con una dilución de helio para dar una proporción
 molar de helio respecto a hidrocarburo total de 4:1. Después
 de 20 minutos en corriente, se toma una muestra del efluen-
 te y se analiza, lo más convenientemente por cromatografía
 5 de gas, para determinar la fracción que permanece sin cam-
 bio, para cada uno de los dos hidrocarburos.

El "índice de restricción" se calcula como sigue:

$$\text{Indice de restricción} = \frac{\log_{10} (\text{fracción de n-hexano que queda})}{\log_{10} (\text{fracción de 3-metilpentano que queda})}$$

10

El índice de restricción se aproxima a la propor-
 ción de las constantes del grado de craqueo para los dos hi-
 drocarburos. Las zeolitas adecuadas para la presente inven-
 ción son aquellas que tienen un índice de restricción en el
 15 intervalo aproximado de 1 a 12. Valores del índice de res-
 tricción (I.Res.) para algunas zeolitas típicas son:

	<u>CAS</u>	<u>(I.Res.)</u>
	ZSM-5	8,3
	ZSM-11	8,7
20	ZSM-12	2
	ZSM-38	2
	ZSM-35	4,5
	TMA Offretita	3,7
	Beta	0,6
	ZSM-4	0,5
	H-Zeolon	0,4
25	REY	0,4
	Sílice-alúmina amorfa	0,6
	Erionita	38

Ha de comprenderse que los valores anteriores del
 índice de restricción caracterizan típicamente las zeolitas
 especificadas pero que tales resultados son los resultados
 acumulativos de diversas variables usadas en la determina-

30

1 ción y el cálculo de los mismos. Así, para una zeolita da-
da, dependiendo de la temperatura empleada dentro del inter-
valo antes citado de 288° a 510°C, con una conversión acom-
pañante comprendida entre 10% y 60%, el índice de restric-
5 ción puede variar dentro del intervalo aproximado indicado
de 1 a 12. Asimismo, otras variables tales como el tamaño
de cristal de la zeolita, la presencia de posibles contami-
nantes ocluidos y aglutinantes íntimamente combinados con
la zeolita, puede afectar al índice de restricción. Por con-
10 siguiente, los expertos en la técnica podrán comprender que
el índice de restricción, como se utiliza en esta memoria,
aun cuando proporciona un medio muy útil para caracterizar
las zeolitas de interés, es aproximado, tomando en conside-
ración el modo de su determinación, con probabilidad, en al-
15 gunos casos, de acomodar extremos variables. No obstante,
en todos los casos, a una temperatura comprendida dentro
del intervalo especificado anteriormente de 288° a 510°C, el
índice de restricción tendrá un valor, para cualquier zeoli-
ta dada de interés en esta invención, dentro del intervalo
20 aproximado de 1 a 12.

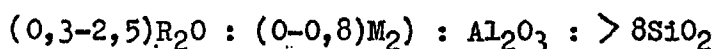
La clase de zeolitas definida en esta memoria se
pone de ejemplo mediante las ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35,
ZSM-38, y otros materiales similares. La patente de Estados
Unidos 3.702.886 que describe y reivindica la ZSM-5, se in-
25 corpora aquí como anterioridad.

La ZSM-11 se describe más especialmente en la pa-
tente de Estados Unidos 3.709.979, cuyo contenido total se
incorpora aquí como anterioridad.

La ZSM-12 se describe más especialmente en la pa-
tente de Estados Unidos 3.832.449, cuyo contenido total se

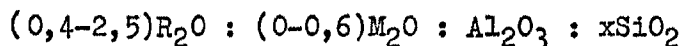
1 incorpora aquí como anterioridad.

La ZSM-38 se describe más especialmente en la solicitud de patente de Estados Unidos serial nº 528.060, presentada el 29 de noviembre de 1974. Esta zeolita puede ser identificada, en términos de proporciones molares de óxidos y en estado anhidro, del siguiente modo:



en donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno derivado de un compuesto de 2-(hidroxialcohol)trialcoholamino y M es un catión de un metal alcalino, y está caracterizada por un espectro de difracción en polvo, de rayos X, especificado.

En una forma sintetizada preferida, la zeolita tiene una fórmula, en términos de proporciones molares de óxidos y en estado anhidro, como sigue:



en donde R es un catión orgánico que contiene nitrógeno, derivado de un compuesto de 2-(hidroxialcohol)trialcoholamino, en donde alcoholo es metilo, etilo o una combinación de los mismos, M es un metal alcalino, en especial sodio, y x está comprendido entre mayor de 8 y aproximadamente 50.

La zeolita sintética ZSM-38 posee una estructura cristalina diferenciativa definida, cuyo espectro de difracción de rayos X muestra sustancialmente las líneas significativas indicadas en la tabla I. Se observa que este espectro de difracción de rayos X (líneas significativas) es similar a la de la ferrierita natural siendo una excepción notable que los espectros de la ferrierita natural exhiben una línea significativa en 11,33 Å

1

TABLA I

	d (Å)	I/I ₀
	9,8 ± 0,20	Fuerte
	9,1 ± 0,19	Media
5	8,0 ± 0,16	Débil
	7,1 ± 0,14	Media
	6,7 ± 0,14	Media
	6,0 ± 0,12	Débil
	4,37 ± 0,09	Débil
10	4,23 ± 0,09	Débil
	4,01 ± 0,08	Muy fuerte
	3,81 ± 0,08	Muy fuerte
	3,69 ± 0,07	Media
	3,57 ± 0,07	Muy fuerte
15	3,51 ± 0,07	Muy fuerte
	3,34 ± 0,07	Media
	3,17 ± 0,06	Fuerte
	3,08 ± 0,06	Media
	3,00 ± 0,06	Débil
20	2,92 ± 0,06	Media
	2,73 ± 0,06	Débil
	2,66 ± 0,05	Débil
	2,60 ± 0,05	Débil
	2,49 ± 0,05	Débil

25

Otra característica de la ZSM-38 es su capacidad de adsorción que dota a dicha zeolita de una capacidad aumentada para el 2-metilpentano (con respecto a la adsorción de n-hexano por la proporción de n-hexano/2-metilpentano) en comparación con una forma hidrógeno de la ferrierita natural que resulta de la calcinación de una forma amóni

30
21078

1 ca intercambiada. La proporción característica de adsorción
de n-hexano/2-metilpentano para la ZSM-38 (después de calci
nación a 600°C) es menor de 10, mientras que la proporción
5 para la ferrierita natural es sustancialmente mayor de 10,
por ejemplo, tan alta como 34 o mayor.

La zeolita ZSM-38 puede ser preparada adecuadamen
te preparando una solución que contenga fuentes de un óxido
de metal alcalino, preferiblemente óxido de sodio, un óxido
orgánico que contiene nitrógeno, un óxido de aluminio, un
10 óxido de silicio y agua, que posee una composición en térmi
nos de proporciones molares de óxidos, comprendida dentro
de los intervalos siguientes:

	<u>Amplio</u>	<u>Preferido</u>
$R^+/(R^+ + M^+)$	0,2 - 1,0	0,3 - 0,9
15 OH^-/SiO_2	0,05-0,5	0,07-0,49
H_2O/OH^-	41-500	100-250
SiO_2/Al_2O_3	8,8-200	12-60

donde R es un catión orgánico nitrogenado derivado de un
compuesto de 2-(hidroxialcohol)trialcoholamonio y M es un
20 ion de un metal alcalino, y manteniendo la mezcla hasta que
se forman cristales de la zeolita. (La cantidad de OH^- se
calcula sólo a partir de las fuentes inorgánicas de álcali
sin contribución de base orgánica alguna). Después de esto,
los cristales se separan del líquido y se recogen. Las con-
25 diciones de reacción típicas consisten en calentar la mez-
cla de reacción anterior a una temperatura comprendida en-
tre aproximadamente 90°C y aproximadamente 400°C durante
un período de tiempo comprendido aproximadamente entre apro
ximadamente 6 horas y aproximadamente 100 días. Un interva
30 lo de temperatura más preferido está comprendido entre apro

1 ximadamente 150°C y aproximadamente 400°C estando comprendi
do el período de tiempo a una temperatura en tal intervalo,
entre aproximadamente 6 horas y aproximadamente 80 días.

5 La digestión de las partículas de gel se lleva a
cabo hasta que se forman cristales. El producto sólido se
separa del medio de reacción por ejemplo enfriando el total
a temperatura ambiente, filtrando y lavando con agua. El
producto cristalino se seca después de esto, por ejemplo a
110°C, durante un período de tiempo comprendido entre apro-
ximadamente 8 y 24 horas.

10 La zeolita ZSM-35 se describe en especial en la
patente de Estados Unidos 4.016.245, de fecha 5 de abril de
1977.

15 Las zeolitas específicas descritas, cuando se pre-
paran en la presencia de cationes orgánicos, son catalítica-
mente inactivas, posiblemente debido a que el espacio libre
intracristalino está ocupado por cationes orgánicos proce-
dentes de solución de formación. Estas pueden ser activadas
por calentamiento en una atmósfera inerte a 538°C durante
20 una hora, por ejemplo, seguido por intercambio de base con
sales amónicas seguido de calcinación a 538°C en aire. La
presencia de cationes orgánicos en la solución de formación
puede no ser absolutamente esencial para la formación de es-
ta zeolita típica; sin embargo, la presencia de estos catio-
25 nes parece favorecer la formación de este tipo especial de
zeolita. Más generalmente, es deseable activar este catali-
zador típico mediante intercambio de base con sales amóni-
cas, seguido de calcinación en aire a aproximadamente 538°C
durante un período de tiempo comprendido entre aproximada-
mente 15 minutos y aproximadamente 24 horas.

1 A veces zeolitas naturales pueden ser convertidas
en este catalizador de zeolita típico mediante diversos pro-
cedimientos de activación y otros tratamientos tales como
intercambio de base, vaporización, extracción de alúmina y
5 calcinación, en combinaciones. Minerales naturales que pue-
den ser tratados de este modo incluyen ferrierita, brewste-
rita, estilbita, dachiardita, epistilbita, heulandita y cli-
noptilolita. Los aluminosilicatos cristalinos preferidos
son ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-38, y ZSM-35, siendo especial-
10 mente preferido el ZSM-5.

En un aspecto preferido de esta invención, las
zeolitas de la misma son seleccionadas como aquellas que
tienen una densidad del retículo cristalino, en forma hidró-
geno, seca, no sustancialmente inferior a 1,6 gramos por
15 centímetro cúbico. Se ha encontrado que las zeolitas que sa-
tisfacen estos tres criterios son las más deseadas. Por con-
siguiente, las zeolitas preferidas de esta invención son
aquellas que tienen un índice de restricción, según se ha
definido anteriormente, de aproximadamente 1 a aproximada-
20 mente 12, una proporción de sílice a alúmina de aproximada-
mente 12 por lo menos, y una densidad del cristal seco no
inferior a aproximadamente 1,6 gramos por centímetro cúbico.
La densidad en seco para estructuras conocidas puede
ser calculada del número de átomos de silicio más aluminio
25 por 1.000 Angstroms cúbicos, como se indica, por ejemplo,
en la página 19 del artículo sobre Zeolite Structure (Estruc-
tura de zeolitas) por W.M. Meier. Este trabajo, cuyo conte-
nido total se incorpora en esta memoria como referencia, es
tá incluido en "Proceedings of the Conference on Molecular
30 Sieves" (Actas de la Conferencia sobre Tamices Moleculares),

1 Londres, abril 1967, publicadas por la Sociedad de Industria
 Química, Londres, 1968. Cuando la estructura cristalina es
 desconocida, la densidad del retículo cristalino puede ser
 5 determinada mediante técnicas clásicas de picnómetro. Por
 ejemplo, puede ser determinada sumergiendo la forma hidróge
 no, seca, de la zeolita en un disolvente orgánico que no
 sea adsorbido por el cristal. Es posible que la actividad
 sostenida y estabilidad, inusitadas, de esta clase de zeoli
 10 tas esté asociada con su elevada densidad del retículo cris
 talino aniónico de no menos de aproximadamente 1,6 gramos
 por centímetro cúbico. Esta alta densidad, como es lógico,
 debe estar asociada con una cantidad relativamente pequeña
 de espacio libre dentro del cristal, lo que debe esperarse
 15 que dé como resultado estructuras más estables. Sin embar
 go, este espacio libre es importante como el lugar de acti
 vidad catalítica.

Las densidades de los retículos cristalinos de al
 gunas zeolitas típicas son:

	<u>Zeolita</u>	<u>Volumen vacío</u>	<u>Densidad del retículo</u>
20	Ferrierita	0,28 cc/cc	1,76 g/cc
	Mordenita	0,28	1,7
	ZSM-5, -11	0,29	1,79
	Dachiardita	0,32	1,72
	L	0,32	1,61
	Clinoptilolita	0,34	1,71
25	Laumontita	0,34	1,77
	ZSM-4 (Omega)	0,38	1,65
	Heulandita	0,39	1,69
	P	0,41	1,57
	Offretita	0,40	1,55
	Levinita	0,40	1,54
30	Erionita	0,35	1,51

	<u>Zeolita</u>	<u>Volumen vacío</u>	<u>Densidad del retículo</u>
1	Gmelinita	0,44	1,46
	Chabazita	0,47	1,45
	A	0,5	1,3
5	Y	0,48	1,27

Cuando se sintetiza en la forma de metal alcalino, la zeolita se convierte convenientemente en la forma hidrógeno, generalmente mediante formación intermedia de la forma amonio como resultado del intercambio de iones amonio y calcinación de la forma amonio, para dar lugar a la forma hidrógeno. Además de la forma hidrógeno, pueden usarse otras formas de la zeolita en donde el metal alcalino original ha sido reducido a menos de aproximadamente 1,5 por ciento en peso. Así, el metal alcalino original de la zeolita puede ser reemplazado mediante intercambio iónico con otros iones adecuados de los Grupos IB a VIII de la Tabla Periódica, incluyendo, a título de ejemplo, níquel, cobre, zinc, paladio, calcio o metales de las tierras raras.

Al practicar el procedimiento de conversión deseado, puede ser deseable incorporar la zeolita de aluminosilicato cristalino antes descrita, en otro material resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el procedimiento. Tales materiales matriz incluyen sustancias sintéticas o naturales así como también materiales inorgánicos tales como arcilla, sílice y/u óxidos metálicos. Estos últimos pueden ser o bien naturales o estar en forma de precipitados gelatinosos o geles, incluyendo mezclas de sílice y óxidos metálicos. Arcillas naturales que pueden formar composición con la zeolita, incluyen las de las familias de la montmorillonita y del caolín, cuyas familias incluyen las

1 sub-bentonitas y los caolines conocidos comúnmente como ar-
cillas Dixie, McNamee-Georgia y Florida u otros en que el
constituyente mineral principal es halloisita, caolinita,
5 dickita, nacrita o anauxita. Tales arcillas pueden ser usa-
das en estado primario, como se extraen originalmente de la
mina, o someterse a calcinación, tratamiento ácido o modifi-
cación química.

Además de los materiales anteriores, las zeolitas
empleadas en esta invención pueden mezclarse con un mate-
10 rial poroso que sirve de matriz, tal como alúmina, sílice-
alúmina, sílice-óxido de magnesio, sílice-óxido de zirco-
nio, sílice-óxido de torio, sílice-óxido de berilio, sílice
-óxido de titanio, así como también composiciones ternarias,
tales como sílice-alúmina-óxido de torio, sílice-alúmina-
15 -óxido de zirconio, sílice-alúmina-óxido de magnesio y síli-
ce-óxido de magnesio-óxido de zirconio. La matriz puede es-
tar en forma de un gel complementario. Las proporciones re-
lativas de componente de zeolita y matriz de gel de óxido
inorgánico pueden variar ampliamente estando comprendido el
20 contenido de zeolita entre aproximadamente 1 y aproximada-
mente 99 por ciento en peso, y más habitualmente entre apro-
ximadamente 5 y aproximadamente 80 por ciento del peso de
la composición.

Preferiblemente, el efluente de la etapa de despa-
25 rafinado catalítico, incluyendo el hidrógeno, se hace pa-
sar, en cascada, a un reactor de tratamiento hidrogenante
del tipo actualmente empleado para la terminación de "car-
gas" de aceites lubricantes. La destilación necesaria para
separar productos ligeros y ajustarse a las especificacio-
nes de punto de combustión y de inflamación, puede ser lle-
30

1 vada a cabo entre las etapas de desparafinado y de trata-
miento hidrogenante. No obstante, ya que hay indicaciones
de que la destilación y/o el almacenamiento entre etapas,
5 da como resultado un producto menos estable, y también pa-
ra evitar la necesidad de separar y recargar hidrógeno con
destilación intermedia, se prefiere una operación de tipo
cascada.

Cualquiera de los catalizadores de tratamiento
hidrogenante conocidos que consisten en un componente de
10 hidrogenación sobre un soporte no ácido, puede ser emplea-
do, por ejemplo cobalto-molibdato o níquel-molibdato, u
óxido de molibdeno, sobre un soporte de alúmina. Aquí, de
nuevo, se requiere un control de la temperatura para la ob-
tención de un producto de alta calidad, manteniéndose el
15 reactor de hidrogenación preferiblemente a 246 - 288°C.

Cuando se usa la configuración de cascada prefe-
rida el efluente del reactor de hidrogenación es privado
de los productos de cabeza por destilación, es decir son
retirados los componentes más volátiles, para cumplir las
20 especificaciones de punto de inflamación y de combustión.

EJEMPLO 1

Se preparó un aceite de transformador que se
ajusta a las especificaciones aceptadas, a partir de Crudo
Ligero de Arabia, mediante destilación en vacío de colas
25 de destilación a presión atmosférica. Las propiedades de
tal fracción se muestran en la tabla II. El destilado se
extrajo con 150% en volumen de furfural con temperaturas
de la parte superior de la columna de extracción y de la
base de la misma de 65°C y 55°C, respectivamente. El rendi-
30 miento de refinado fue el 64,5% del volumen de destilado

1 -cargado al extractor. Las propiedades del refinado se mues-
 tran en la tabla II para composiciones de lotes de bidones.
 La preparación hasta este punto se llevó a cabo en unida-
 des comerciales. El refinado nº 1 es una composición de
 5 los primeros 18 bidones cargados al desparafinado y el tra-
 tamiento hidrogenante que se describen al presente. El re-
 finado nº 2 es una composición de 20 bidones adicionales
 así cargados.

10

TABLA II

Propiedades de Destilado Lige-
 ro de Arabia y Refinado con furfural

	<u>Destilado</u>	<u>Refinado nº 1</u>	<u>Refinado nº 2</u>
Densidad, °API	27,4	36,8	36,8
Peso específico a 15,6°C	0,8905	0,8408	0,8408
15 Temperatura de fluidez crítica °C	7,2	12,8	10
Punto de inflamación, °C	168	171	174
Viscosidad cinemática a 37,8°C	9,53	8,49	8,41
Viscosidad cinemática a 98,9°C	2,41	2,36	2,37
SUS a 37,8°C. Segundos	57,2	53,7	53,4
SUS a 98,9°C. Segundos	34,2	34,0	34,1
20 No. de neutralización mgKOH/g	0,05	0,04	0,08
Azufre, % en peso	2,31	0,50/0,52	0,528
Nitrógeno, % en peso	0,04	0,0017	0,0012
Indice de refracción a 20°C		1,46588	1,46566
Indice de refracción a 70°C	1,47881		
Punto de anilina, °C	70,1	90,5	90,8
<u>Destilación (D-2887)</u>			
P.Eb. inicial, °C	249	261	247
5%	293	294	295
10%	311	313	313
25 30%	342	344	344
50%	361	359	362
70%	374	373	377
90%	389	388	391
95%	394	393	395
Punto final	- *	417	412

* No se indica el valor del punto final, ya que se consideró claramente erróneo

30

21078

1 El refinado fue desparafinado catalíticamente
sobre NiHZSM-5, es decir zeolita ZSM-5 intercambiada con
níquel, que había sido convertida en la forma hidrógeno me
5 diante intercambio de base con cloruro de amonio y calcina
ción. La temperatura en el desparafinado catalítico fue
elevada desde una temperatura inicial de 288°C a 324°C al
término de la operación de 12 días; el aumento fue de 2,8
a 3,0°C por día, para mantener una temperatura de fluidez
crítica del producto, constante. Se suministró hidrógeno
10 puro con el refinado de carga en la proporción de 60 m³ en
condiciones normales/100 litros. El efluente del hidrodese-
parafinador fue hecho pasar en cascada a un reactor de hi-
drogenación cargado con cobalto-molibdato sobre alúmina,
mantenido a 246°C. La presión en ambas unidades era de 28
15 kg/cm².man y la velocidad espacial en cada uno era aproxi-
madamente de 1 VEHL, basada en la carga de refinado.

Se encontró que la desulfuración durante un ba-
lance de material en el tratamiento del bidón nº 18 era
38,4% en peso en un período en que la temperatura del hi-
20 drodesparafinador era de 307°C y el aceite de transforma-
dor obtenido como producto, tenía una temperatura de flui-
dez crítica de -43°C. En tal balance de material, se encon-
tró que el producto de conversión proporcionó 2,5% en peso
de gas seco basado en la carga (propano y más ligeros),
25 9,7% en peso de compuestos de C₄ y C₅ y 0,2% en peso de
sulfuro de hidrógeno. La fracción de C₄-C₅ incluía 0,2% en
peso de cada uno, basado en la carga, de butenos y pente-
nos. El consumo de hidrógeno fue de 3,14 m³ en c.n./100 li-
tros de carga de refinado. El balance del producto para el
30 bidón nº 18, basado en la carga, fue:

1	Nafta, 52 - 166°C	11,2% en peso
	Gasoil, 166 - 266°C	5,1
	Aceite de transformador, 266°C +	71,8

5 Las propiedades de la fracción de aceite de transformador de punto de ebullición inicial 266°C se encuentran bien comprendidas dentro de las especificaciones aceptadas, como muestra la tabla III, en donde están relacionadas las propiedades físicas y otras propiedades del material privado de productos de cabeza, preparado partiendo de las operaciones combinadas de los 38 bidones.

TABLA III

Aceite de transformador sometido a desparafinado catalítico/tratado con hidrógeno, procedente de Crudo Ligero de Arabia frente a las especificaciones industriales típicas

15

Propiedades físicas	Aceite de transformador	Especificación
Peso específico a 15,6°C	0,8565	0,91 max
Temperatura de fluididad crítica, °C	- 51	- 40 max
Punto de enturbiamiento, °C	- 43	
20 Punto de inflamación, COC, °C	171	146 min
Punto de inflamación, FMCC, °C	174	
Punto de combustión, COC, °C	182	
Punto de anilina, °C	85,2	
Color, ASTM	Lt 1/4	
V.C. a -30°C, CS.	634,3	
25 V.C. a 2°C, CS.	58,52	76 max
V.C. a 37,8°C, CS.	10,61	13,0 max
V.C. a 98,9°C, CS.	2,59	3,1 max
Indice de refracción a 20°C	1,47338	
Nº de neutralización mg de KOH/g	0,0	
Tensión interfacial Dinan/cm	48,5	40 min
Nitrógeno, ppm	12	
30 Azufre, % en peso	0,29	
Azufre corrosivo	Pasa	
Nº de bromo	0,4	

21078

1

TABLA III
(continuación)

<u>Propiedades físicas</u>	<u>Aceite de trans formador</u>	<u>Especificación</u>	
<u>Propiedades eléctricas</u>			
<u>Resistencia dieléctrica, KV</u>			
D-877	42	30	min
D-1816 a una separación de 1 mm	30	28	min
<u>Resistencia del impulso</u>			
A una separación de 1 mm, KV	184	145	min
<u>Factor de potencia, %</u>			
a 25°C	0,002	0,05	max
a 100°C	0,044	0,30	max
<u>Resistividad, ohm cm</u>			
<u>Estabilidad de oxidación</u>			
1. <u>ASTM 2440-1, ensayo de 164 horas</u>			
% en peso DBPC/lodo/Neut. No.			
	0,0 / 0,11 / 0,41	0,08 / 0,30 / 0,60	max
	0,31 / 0,027 / 0,32	0,30 / 0,20 / 0,4	max
2. <u>BS-148</u>			
% en peso DBPC/lodo/Neut. NO.			
	0,0 / 0,07 / 0,35	0,0 / 0,10 / 0,40	max

10

15

20

La composición del producto obtenida mediante espectrómetro de masas, por tipo químico, se muestra en la tabla IV.

25

TABLA IV

Datos de espectrómetro de masas de aceite de transformador desparafinado catalíticamente/tratado con hidrógeno

Datos de espectrómetro de masas, % en peso

5	Parafinas	30,3
	Naftenos	
	1 anillo	21,5
	2 anillos	13,2
	3 anillos	6,0
	4 anillos	3,3
	5 anillos	<u>1,1</u>
	Total	45,1
10	Aromáticos	
	Mono-ciclo	19,3
	Di-ciclo	1,9
	Tri-ciclo	0,6
	Tetra-ciclo	1,0
	Penta + ciclos	0,7
	Aromáticos con azufre	<u>1,1</u>
	Total	24,6

15 Después de la operación antes descrita, el catalizador de desparafinado fue reactivado por tratamiento con hidrógeno puro a 482°C durante 24 horas. La actividad del catalizador reactivado fue la misma que la del catalizador nuevo.

EJEMPLO 2

20 Este ejemplo ilustra la fabricación de aceite para compresores de refrigeración que se ajustan a las especificaciones aceptadas excepto que poseen una viscosidad ligeramente superior.

25 Se preparó una fracción destilada en vacío de viscosidad 250 SUS a partir de colas de destilación a presión atmosférica de Crudo Ligero de Arabia. El destilado se extrajo con furfural a 160% en volumen de furfural y 107°C y el refinado se desparafinó con disolvente hasta una temperatura de fluidez crítica de + 7,2°C, usando una temperatura del filtro de - 1,1°C una proporción de disolvente a

30

1 aceite de 3 a 1 y una mezcla de MEC/tolueno de 60/40. Las propiedades del destilado, del refinado y del refinado parcialmente desparafinado con disolvente, de +7,2°C, se muestran en la tabla V.

5

TABLA V

Propiedades del destilado de crudo ligero de Arabia, refinado y refinado parcialmente desparafinado con disolvente, de +7,2°C

	Destilado ligero de Arabia	Refinado con furfural	Aceite desparafinado de fluidez crítica +7,2°C
<u>Rendimiento</u>			
% en vol. de crudo	6,7	3,0	2,6
% en vol. de proceso	100,0	45,3	88,2
<u>Propiedades del producto</u>			
Densidad API	21,7	31,7	30,6
Peso específico a 15,6°C	0,9236	0,8670	0,8729
Temperatura de fluidez crítica, °C		41	7,2
Punto de inflamación, °C	246		246
V.C. a 37,8°C, cs.			48,17
V.C. a 54,4°C, cs.	34,77	21,77	
V.C. a 98,9°C, cs.	8,41	6,51	6,94
SUS a 37,8°C, seg.			224
SUS a 98,9°C, seg.	53,8	-	-
Nº de neut., mg KOH/g		< 0,02	< 0,02
Nº de bromo			1,0
Azufre, % en peso		0,57	0,60
Nitrógeno, ppm		22	28
Hidrógeno, % en peso		13,44	13,50
I.R. a 20°C		1,45722	1,47809
I.R. a 70°C		-	-
Punto de anilina, °C		109,7	107,5
Furfural, ppm		3	
Punto de fusión, °C			
Contenido de aceite, % en peso			
<u>Destilación, °C (D-2887)</u>			
P. eb. inicial	380	381	388
5	425	414	414
10	475	424	424
30	491	449	448
50	504	467	466
70	517	483	482
90	525	506	504
95	530	516	514

25

1 El aceite desparafinado de fluidez crítica +7,2°C
fue desparafinado catalíticamente hasta una fluidez crítica
de -40 a -46°C. Las condiciones fueron una presión de 28
kg/cm² man., una VEHL de 1,0 y una temperatura de 302 a
5 329°C. Se suministró hidrógeno puro con la carga a 60 m³ en
c.n./100 litros. El catalizador fue catalizador de ZSM-5
que contenía un metal de hidrogenación del grupo VIII. Se
consumieron aproximadamente de 2,4 a 4,8 m³ de hidrógeno en
condiciones normales por 100 litros de alimentación. El ca-
10 talizador envejeció en aproximadamente 3,3°C por día lo que
proporciona una longitud del ciclo de 12-16 días a una tem-
peratura final del ciclo de 357°C.

El efluente total del desparafinador catalítico
se cargó al reactor de hidrogenación donde se puso en con-
15 tacto con un catalizador comercial de cobalto-molibdeno so-
bre alúmina a 28 kg/cm² man, 246°C y 60 m³ de H₂ en c.n./100
litros basado en el aceite cargado a la unidad de desparafi-
nado catalítico. El consumo de hidrógeno fue de aproximada-
mente 2,4 a 4,8 m³ en c.n./100 litros.

20 El método anterior en el que el efluente total
procedente del desparafinador catalítico se hizo pasar a
través del reactor de hidrogenación sin almacenamiento y/o
destilación intermedios se denomina en esta memoria "en cas-
cada".

25 El aceite desparafinado catalíticamente, tratado
con hidrógeno, se sometió a desorción con nitrógeno y se re-
destiló (es decir, se privó de productos de cabeza) a apro-
ximadamente 354°C para eliminar el material ligero residual
y llevar el producto final al punto de inflamación de la es-
30 pecificación.

1 Las propiedades del aceite de refrigerador obtenido mediante el procedimiento anterior se indican en la tabla VI.

TABLA VI

5 Propiedades de aceite de refrigerador a partir de crudo parafínico y especificación industrial típica

	<u>Aceite terminado</u>	<u>Especificación</u>
Rendimiento, % crudo, en vol.	4,7	-
10 Rendimiento, % de refinado, en vol.	69,5	-
<u>Propiedades del producto</u>		
Densidad API	27,8	-
Peso específico a 15,6°C	0,8883	-
Temperatura de fluidez crítica, °C	-46	-34
Punto de inflamación, °C	238	190
15 V.C. a 37,8°C, cs.	79,27	58,1/71,2
V.C. a 98,9°C, cs.	8,40	-
SUS a 37,8°C, seg.	368	270/330
SUS a 98,9°C, seg.	53,7	-
Color ASTM	L-1/4	-
Nº de neut., mg KOH/g	0,03	0,05 max
Azufre, % en peso	0,54	-
Nitrógeno, ppm en peso	15	-
I.R. a 20°C	1,48562	-
Punto de anilina, °C	101,4	-
20 Número de bromo	1,0	-
Hidrógeno, % en peso	13,00	-
Agua, ppm	7	40 max
Flóculo con freon, °C (F-12)	84	-40 max
Tira de Cu, 3 horas a 121°C	-	Sin mancha
Azufre corrosivo	Nada	Nada
<u>Destilación, °C (D-2887)</u>		
P. eb. inicial	350	-
25 5, %	403	-
10 "	417	-
30 "	444	-
50 "	463	-
70 "	481	-
90 "	504	-
95 "	514	-
Punto final, %	544	-

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

15

20

25

30

21078

1ª.- Un procedimiento de preparación de aceite especial de alta calidad que tiene un punto de fluidez crítica no superior a aproximadamente -34°C a partir de petróleo crudo parafínico, que comprende separar de dicho crudo parafínico una fracción de destilado del mismo que tiene un punto de ebullición inicial de, por lo menos, aproximadamente 232°C y un punto de ebullición final menor de aproximadamente 566°C , extraer dicha fracción de destilado con un disolvente selectivo de hidrocarburos aromáticos para dar lugar a un refinado del que han sido separados los compuestos indeseables, desparafinar catalíticamente el refinado mezclándolo con hidrógeno y poniendo en contacto la mezcla a una temperatura de 260 a 357°C con un catalizador que comprende una zeolita de aluminosilicato que posee una proporción de sílice/alúmina superior a 12 y un índice de restricción comprendido entre 1 y 12, convirtiendo con ello la parafina contenida en el refinado en hidrocarburos de punto de ebullición más bajo, tratar con hidrógeno el refinado desparafinado poniendo en contacto la mezcla con hidrógeno con un catalizador que comprende un componente de hidrogenación sobre un soporte no ácido, a una temperatura comprendida entre 218 y 316°C , y separar productos de cabeza del refinado subsiguiente al desparafinado para retirar de él componen-



1 tes de peso molecular bajo.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador comprende una zeolita de aluminosilicato que consta de ZSM-5 y un metal de hidrogenación.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el efluente de dicha etapa de desparafinado catalítico se somete, en cascada, a la etapa de tratamiento con hidrógeno.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el efluente de dicha etapa de desparafinado catalítico se somete, en cascada, a la etapa de tratamiento con hidrógeno.

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha separación de productos de cabeza del refinado desparafinado se efectúa entre la etapa de desparafinado catalítico y la etapa de tratamiento con hidrógeno.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicha separación de productos de cabeza del refinado desparafinado se efectúa entre la etapa de desparafinado catalítico y la etapa de tratamiento con hidrógeno.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho refinado es parcialmente desparafinado mediante desparafinado con disolventes antes de dicha etapa de desparafinado catalítico.

25 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho refinado es parcialmente desparafinado mediante desparafinado con disolventes antes de dicha etapa de desparafinado catalítico.

30 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho refinado es parcialmente desparafinado me-

1 diante desparafinado con disolventes antes de la etapa de
desparafinado catalítico, y el efluente de dicha etapa de
desparafinado catalítico se somete en cascada a la etapa de
tratamiento con hidrógeno.

5 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación
9ª, en el que dicha separación de productos de cabeza del
refinado desparafinado se efectúa entre la etapa de despara-
finado catalítico y la etapa de tratamiento con hidrógeno.

10 11ª.- Un procedimiento de preparación de aceite
especial de alta calidad.

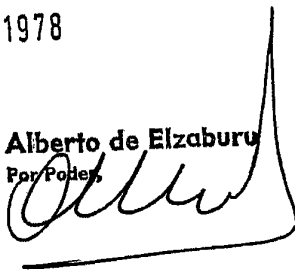
Tal y como se ha descrito en la memoria que ante-
cede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de treinta y una hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 01.AGO.1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes



20



25

21078

F C M