

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

NUMERO	476.120
FECHA DE PRESENTACION	19-12-1978

AI

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

5 MAR 1979
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 862.460	32 FECHA 20-12-1977	33 PAIS EE.UU.
-----------------------------------------	------------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C10M	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ACEITE LUBRICANTE BASE DE ALTA CALIDAD"

71 SOLICITANTE (S)

MOBIL OIL CORPORATION (File:F-9591-L)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

Bernard Martin Gillespie, Michael Sebastian Sarli y Kenneth Walter Smith

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-70.731)

jga

POOR QUALITY

La invención se refiere a la fabricación de productos de petróleo viscosos de alta calidad a partir de fracciones de petróleo bruto. Particularmente, está dirigida a la fabricación de aceites lubricantes base de elevada calidad a partir de materias primas brutas de alto contenido en parafina, clasificadas corrientemente como crudos de "base parafínica" en comparación con los crudos de "base nafténica". Los últimos crudos son relativamente pobres en parafinas de cadena recta y producen fracciones viscosas que poseen inherentemente puntos de fluidez crítica bajos.

Los aceites lubricantes base de alta calidad se preparan convencionalmente por refinado de fracciones destiladas o del residuo obtenido por destilación a vacío de un petróleo bruto adecuado del que se ha separado la porción más ligera por destilación en una columna atmosférica. Así, la carga a la columna de vacío se conoce corrientemente como "residuo largo", y el residuo procedente de la columna de vacío se distingue del material de partida haciendo referencia al mismo como el "residuo corto".

Las fracciones destiladas a vacío se mejoran por una secuencia de operaciones unitarias, la primera de las cuales es la extracción con disolvente, en la que se emplea un disolvente selectivo para los hidrocarburos aromáticos. Esta etapa sirve para separar hidrocarburos aromáticos de índice de viscosidad bajo, y proporciona un refinado de índice de viscosidad y calidad mejorados. En esta etapa de extracción se han utilizado diversos procedimientos, y éstos emplean disolventes tales como furfural, fenol, dióxido de azufre, y otros. El residuo corto, debido

a que el mismo contiene la mayor parte de los asfaltos del petróleo bruto, se trata convencionalmente para separar estos constituyentes semejantes a asfaltos antes de la extracción con disolvente para aumentar el índice de viscosidad.

5

El refinado procedente de la etapa de extracción con disolvente contiene parafinas que afectan desfavorablemente el punto de fluidez crítica. Así, el refinado parafinoso, con indiferencia de que se prepare a partir de una fracción de destilado o a partir del residuo corto, tiene que someterse a desparafinado. Se han utilizado diversos procedimientos de desparafinado, y la técnica se ha desplazado en la dirección de tratamiento con un disolvente tal como mezclas MEK (metil-etil-cetona)/tolueno para separar la parafina y preparar un refinado desparafinado. El refinado desparafinado puede acabarse luego por cualquiera de cierto número de procedimientos de adsorción o catalíticos para mejorar el color y la estabilidad a la oxidación.

10

15

20

La calidad del aceite lubricante base preparado por la secuencia de operaciones reseñada arriba depende del crudo particular seleccionado así como de la severidad del tratamiento en cada una de las etapas del mismo. Además, el rendimiento en aceite lubricante base de alta calidad depende también de estos factores y, por regla general, cuanto mayor sea la calidad deseada, tanto menor será el rendimiento. En general, se ven favorecidos los crudos nafténicos porque se producen menos pérdidas, particularmente en la etapa de desparafinado. En muchos casos, sin embargo, son más fáciles de adquirir crudos para

30

fínicos, y sería deseable proporcionar un procedimiento para preparar aceites lubricantes base de calidad elevada con rendimientos satisfactorios a partir de tales petróleos brutos parafínicos.

5 En los años recientes se han desarrollado técnicas para el desparafinado catalítico de productos de petróleo. Un procedimiento de dicha naturaleza desarrollado por British Petroleum se describe en el número de The Oil and Gas Journal de fecha 6 de enero de 1975, en las páginas
10 69-73. Véase también la Patente de EE. UU. Nº 3.668.113.

En la nueva concesión de patente 28.398 se describe un procedimiento para el desparafinado catalítico con un catalizador que comprende zeolita ZSM-5. Tal procedimiento combinado con el hidroacabado catalítico se describe en la Patente de EE. UU. 3.894.938.
15

Es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para preparar un aceite lubricante base de alta calidad que tiene un punto de fluidez crítica no mayor que $-1,1^{\circ}\text{C}$ a partir de un petróleo bruto parafínico.
20 Es un objeto adicional de esta invención proporcionar un procedimiento para preparar un aceite lubricante base de alta calidad que tiene un punto de fluidez crítica de aproximadamente -32°C a $-1,1^{\circ}\text{C}$ a partir de un petróleo bruto parafínico con un rendimiento elevado y con recuperación
25 de cera de parafina valiosa. Otros objetos serán evidentes para los expertos en la técnica después de la lectura de la totalidad del contenido de esta memoria descriptiva con inclusión de las reivindicaciones de la misma.

Los procedimientos unitarios conocidos se aplican a las fracciones de residuo corto de un crudo parafínico en una secuencia particular y dentro de ciertos lí-
30
23019

mites para preparar aceites lubricantes base utilizados, por ejemplo, en fluidos hidráulicos, aceites de motores, aceites de turbinas, aceites marinos y lubricantes de engranajes. La primera etapa después de la preparación de una fracción de intervalo de ebullición adecuado es la extracción con un disolvente que es selectivo para los hidrocarburos aromáticos, p.ej. furfural, fenol, ó Clorex, para separar componentes indeseables de la fracción. Con una fracción de residuo corto, se requiere desasfaltar con propano el residuo antes de la extracción con disolvente. El refinado procedente de la extracción con disolvente se desparafina luego catalíticamente en mezcla con hidrógeno sobre un catalizador constituido por un aluminosilicato del tipo de las zeolitas que tiene una relación de sílice a alúmina mayor que 12 y un índice de constricción de 1 a 12. El aceite desparafinado se somete a hidrot ratamiento para saturar olefinas y reducir el color del producto. El efluente total del reactor de desparafinado, con inclusión del hidrógeno, se envía directamente al reactor de hidrot ratamiento, y el producto de la reacción se destila después de ello, es decir, se libera de componentes volátiles por destilación, a fin de separar los productos del desparafinado que hierven a temperatura baja con objeto de cumplir las especificaciones de puntos de inflamación y de combustión. La conducción de los procedimientos unitarios en las condiciones que se especifican con mayor detalle más adelante en esta memoria da como resultado el que se imparten altas características de calidad a los aceites lubricantes base y que se producen al mismo tiempo altos rendimientos de aceites acabados.

DESCRIPCION DE REALIZACIONES ESPECIFICAS

5 Los crudos de base parafinosa (denominados algu
nas veces "de base parafínica") a partir de los cuales se
obtiene por destilación el material de carga constituyen
una clase de petróleos brutos perfectamente reconocida.
Se han ideado muchas escalas para la clasificación de los
crudos, algunas de las cuales se describen en el Capítulo
VII, Evaluación de las Materias Primas de Petróleo, de la
10 obra "Petroleum Refinery Engineering", de W.L. Nelson,
McGraw-Hill, 1941. Una escala conveniente identificada por
Nelson en la página 69 implica la determinación del punto
de enturbiamiento de la "Fracción Clave No 2" del Bureau
of Mines, que hierve entre 275^o y 300^oC a una presión de
15 40 mm. Si el punto de enturbiamiento de esta fracción es
superior a -15^oC, se considera que el crudo es de base pa
rafínica.

En la práctica de la presente invención, se pre-
para una fracción de residuo corto desasfaltado con pro-
20 pano por destilación a vacío de tal crudo de base parafí-
nica y posterior refino con disolvente, preferiblemente
por extracción en contracorriente con al menos un volumen
igual (100% vol.) de un disolvente selectivo tal como fur
fural. Se prefiere utilizar aproximadamente 1,5 a aproxi-
25 madamente 3,0 volúmenes de disolvente por volumen de acei
te. El producto refinado con furfural se somete a despara
finado catalítico por mezclado con hidrógeno y puesta en
contacto a 260^o-357,2^oC con un catalizador que contiene
un metal de hidrogenación y zeolita ZSM-5 u otra zeolita
30 de aluminosilicato que tiene una relación sílice/alúmina

superior a 12 y un índice de constricción de 1-12, y a una velocidad espacial horaria del líquido (VEHL) de 0,1 a 2,0 volúmenes de aceite de carga por volumen de catalizador y por hora. La velocidad espacial preferida es 0,5 a 1,0 VEHL. El efluente del desparafinado catalítico se envía luego directamente a un reactor de hidrotratamiento que contiene, como catalizador, un componente de hidrogenación sobre un soporte no ácido, tal como molibdato de cobalto o molibdato de níquel sobre alúmina. El reactor de hidrotratamiento funciona en el amplio intervalo de 218,3^o a 315,6^oC; pero los resultados de calidad se ven afectados acusadamente por la elección de la temperatura dentro de este intervalo. Los resultados más deseables con las fracciones de residuo corto se obtienen en el intervalo de 260^o a 301,7^oC, y a una velocidad espacial similar a la del reactor del desparafinado catalítico. Las reacciones se llevan a cabo a presiones parciales de hidrógeno de 10,5-105,5 kg/cm² absolutos, a la entrada de los reactores, y preferiblemente a 17,6-35,2 kg/cm² absolutos, con 89 a 890 metros cúbicos normales de hidrógeno por metro cúbico de alimentación (m³N/m³), preferiblemente 267 a 445 m³N/m³.

La reacción de desparafinado catalítico produce olefinas que empeorarían las propiedades del producto de aceite desparafinado si se retuvieran en éste. Dichas olefinas se saturan por hidrogenación en el reactor de hidrotratamiento. La reacción de saturación se evidencia por la subida de temperatura en la primera porción del reactor de hidrotratamiento, y se confirma por análisis químico de la alimentación y del producto hidrotratado. Por este

medio es posible preparar aceites lubricantes base de buena calidad que tienen puntos de fluidez crítica incluso inferiores a $-53,9^{\circ}\text{C}$.

5 En algunos casos puede ser deseable desparafinar parcialmente el material de carga, esto es, el refinado extraído con disolvente, por técnicas de desparafinado con disolvente convencionales, por ejemplo hasta un punto de fluidez crítica comprendido entre $-12,2^{\circ}\text{C}$ y aproximadamente 10°C . Las parafinas de punto de fusión superior así separadas son de más alto valor en el mercado que las parafinas separadas cuando se lleva convencionalmente el producto a un punto de fluidez crítica todavía más bajo, inferior a $-12,2^{\circ}\text{C}$.

10 Los fragmentos craqueados (e hidrogenados) resultantes del craqueo de las moléculas de parafina en el reactor de desparafinado catalítico tendrán efectos adversos sobre los puntos de inflamación y combustión del producto refinado desparafinado, y son por esta razón separados por destilación del producto a fin de cumplir las especificaciones de dichos puntos de inflamación y combustión.

15 El catalizador empleado en el reactor de desparafinado catalítico y la temperatura en dicho reactor son importantes para el éxito en la obtención de rendimientos satisfactorios y de un producto de punto de fluidez crítica muy bajo. El catalizador del reactor de hidrotratamiento puede ser cualquiera de los catalizadores comercialmente asequibles para este objeto, pero la temperatura debe mantenerse dentro de límites estrechos para conseguir los resultados óptimos.

20 30 La técnica de extracción con disolvente es bien

conocida en este campo y no requiere en absoluto ser revisada en detalle aquí. La severidad de la extracción se ajusta a la composición del material de carga a fin de que se cumplan las especificaciones del producto lubricante base particular y de la aplicación final de que se trate; esta severidad vendrá determinada en la práctica de esta invención de acuerdo con prácticas perfectamente establecidas.

La etapa de desparafinado catalítico se conduce a temperaturas de 260º a 357,2ºC. A temperaturas superiores a aproximadamente 357ºC, el índice de bromo del producto aumenta significativamente por lo general y la estabilidad a la oxidación disminuye.

El catalizador de desparafinado es una composición de un metal de hidrogenación, preferiblemente un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica, asociado con la forma ácida de una clase nueva de zeolita de aluminosilicato que tiene una relación sílice/alúmina de al menos aproximadamente 12 y un índice de constricción comprendido entre 1 y 12. El término "índice de constricción" se define en la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 1.446.522.

Los valores del índice de Constricción (IC) para algunas zeolitas típicas son:

	<u>CAS</u>	<u>I.C.</u>
	ZSM-5	8,3
	ZSM-11	8,7
	ZSM-12	2
5	ZSM-38	2
	ZSM-35	4,5
	TMA Offretita	3,7
	Beta	0,6
	ZSM-4	0,5
10	H-Zeolon	0,4
	REY	0,4
	Sílice-Alúmina Amorfa	0,6
	Erionita	38

15 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 y ZSM-38 se describen en las Memorias Descriptivas de las Patentes de EE. UU. 3.702.886, 3.709.979, 3.832.449, 4.016.245 y 4.046.859, respectivamente.

20 Las zeolitas específicas descritas, cuando se preparan en presencia de cationes orgánicos, son catalíticamente inactivas, posiblemente debido a que el espacio libre intracristalino está ocupado por cationes orgánicos procedentes de la solución de formación. Dichas zeolitas pueden activarse por calentamiento en una atmósfera inerte a 537,8°C durante una hora, por ejemplo, seguido por

25 cambio de base con sales de amonio y posterior calcinación a 537,8°C al aire, obteniéndose así la forma hidrógeno. La presencia de cationes orgánicos en la solución de formación puede no ser absolutamente esencial para la formación

30 de zeolitas de este tipo; sin embargo, la presencia de estos cationes parece favorecer efectivamente la formación

de este tipo especial de zeolita. Más generalmente, es deseable activar este tipo de catalizador por cambio de base con sales de amonio seguido por calcinación al aire a aproximadamente 538°C durante un período de aproximadamente 5 te 15 minutos a aproximadamente 24 horas.

Las zeolitas naturales pueden convertirse algunas veces en este tipo de catalizador de zeolita por diversos procedimientos de activación y otros tratamientos tales como cambio de base, tratamiento con vapor de agua, extracción de alúmina y calcinación, en combinaciones. Los 10 minerales naturales que pueden tratarse de este modo incluyen ferrierita, brewsterita, estilbita, dachiardita, epistilbita, heulandita, y clinoptilolita.

En un aspecto preferido de esta invención, se seleccionan como zeolitas de la misma aquéllas que tienen 15 una densidad de retículo cristalino, en la forma hidrógeno seca, no sustancialmente menor que aproximadamente 1,6 gramos por centímetro cúbico. Se ha encontrado que las zeolitas que satisfacen totalmente estos tres criterios son sumamente deseables. Por esta razón, las zeolitas preferidas de esta invención son aquéllas que tienen un índice de 20 constricción como se define arriba de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, una relación de sílice a alúmina de al menos aproximadamente 12 y una densidad de cristal seco no inferior a aproximadamente 1,6 g/cm³. La densidad seca para 25 las estructuras conocidas puede calcularse a partir del número de átomos de silicio más aluminio por 1000 Angstroms cúbicos, tal como se da, p.ej., en la página 19 del artículo sobre Estructura de las Zeolitas, por W.M. Meier.

30

Las densidades de retículo cristalino de algunas

zeolitas típicas son:

	<u>Zeolita</u>	<u>Volumen de poros</u>	<u>Densidad de retículo</u>
	Ferrierita	0,28 cc/cc	1,76 g/cc
5	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
10	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
15	Levinita	0,40	1,54
	Erionita	0,35	1,51
	Gmelinita	0,44	1,46
	Chabasita	0,47	1,45
	A	0,5	1,3
20	Y	0,48	1,27

Además de la forma hidrógeno, pueden utilizarse otras formas de la zeolita en las que el metal alcalino original se ha reducido a menos que aproximadamente 1,5 por ciento en peso. Así, el metal alcalino original de la zeolita puede reemplazarse por cambio de ion con otros iones adecuados de los Grupos IB a VIII de la Tabla Periódica, que incluyen, por ejemplo, níquel, cobre, zinc, paladio, calcio o metales de las tierras raras.

En la práctica del procedimiento de conversión deseado, puede ser deseable incorporar la zeolita de alumi

30

23019

nosilicato cristalina arriba descrita en otro material resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el procedimiento. Tales materiales matriz incluyen sustancias sintéticas o que existen en estado natural, así como

5 materiales inorgánicos tales como arcilla, sílice y/u óxidos metálicos. Estos últimos pueden encontrarse en estado natural o en forma de precipitados gelatinosos o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. Las arcillas naturales que pueden mezclarse con la zeolita incluyen las de

10 las familias de la montmorillonita y el caolín, las cuales familias incluyen las sub-bentonitas y los caolines conocidos comúnmente como arcillas Dixie, McNamee-Georgia y Florida u otras en las que el principal constituyente mineral es halloisita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Tales ar

15 cillas se pueden utilizar en estado bruto tal como se extraen directamente de las minas, o pueden someterse inicialmente a calcinación, tratamiento ácido o modificación química.

Además de los materiales que anteceden, las zeolitas empleadas en esta memoria pueden mezclarse con un

20 material de matriz porosa, tal como alúmina, sílice-alúmina, sílice-óxido de magnesio, sílice-óxido de zirconio, sílice-óxido de torio, sílice-óxido de berilio, sílice-óxido de titanio, así como con composiciones ternarias, tales como sílice-alúmina-óxido de torio, sílice-alúmina-óxido de

25 zirconio, sílice-alúmina-óxido de magnesio y sílice-óxido de magnesio-óxido de zirconio. La matriz puede encontrarse en forma de un cogel. Las proporciones relativas de componente de zeolita y matriz de gel de óxido inorgánico pueden variar ampliamente, estando comprendido el contenido

30 de zeolita entre aproximadamente 1 y aproximadamente 99%

en peso, y más usualmente en el intervalo de aproximadamen
te 5 a aproximadamente 80 por ciento en peso de la compo-
sición.

5 En el procedimiento de esta invención, el efluen-
te total de la etapa de desparafinado catalítico, que in-
cluye el hidrógeno, se hace pasar directamente a un reac-
tor de hidrotratamiento del tipo que se emplea en la actua-
lidad generalmente para el acabado de los productos de
10 aceites lubricantes. En este modo de operación "en casca-
da", el reactor de hidrotratamiento se dimensiona de tal
modo que pueda admitir el efluente total del reactor de
desparafinado. Aunque se considera alguna modificación de
la operación en cascada, tal como la recuperación entre
15 etapas del subproducto con intervalo de ebullición corres-
pondiente a la gasolina, debe entenderse que tal modifica-
ción no considera en absoluto una interrupción sustancial
o demora sustancial en el paso del refinado desparafinado
al reactor de hidrotratamiento. Así pues, "en cascada",
tal como se utiliza en esta memoria, significa hacer pasar
20 el refinado desparafinado más el hidrógeno al hidrotrata-
miento sin almacenamiento del efluente del reactor de des-
parafinado.

25 En la etapa de hidrotratamiento se puede emplear
cualquiera de los catalizadores de hidrotratamiento cono-
cidos constituidos por un componente de hidrogenación so-
bre un soporte no ácido. Tales catalizadores incluyen, por
ejemplo, cobalto-molibdato ó níquel-molibdato sobre un so-
porte de alúmina. También en este caso se requiere control
de la temperatura para la obtención de un producto de al-
30 ta calidad, haciéndose funcionar el reactor de hidrotrata

miento entre 218,3º y 260ºC con las fracciones destiladas y entre 260º y 301,7ºC con las fracciones de residuo.

El efluente del reactor de hidrotratamiento se descabeza por destilación, es decir, que se separan los componentes más volátiles del mismo, a fin de cumplir las especificaciones de puntos de inflamación y combustión.

En los ejemplos, todas las partes dadas están expresadas en peso a no ser que se especifique otra cosa.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la fabricación, sin recuperación de parafina, de un lubricante de petróleo residual de gran calidad a partir de residuo corto de petróleo bruto Arabia Ligero.

El residuo corto, preparado comercialmente a partir del petróleo bruto Arabia Ligero, se desasfaltó con propano en una unidad comercial de tal manera que se obtuvo un refinado DP (= desasfaltado con propano) con residuo de carbono Conradson comprendido entre 1,0 y 1,5% en peso. Dicho refinado DP se extrajo luego comercialmente con furfural para dar un producto que, cuando se desparafinó hasta alcanzar un punto de fluidez crítica de -6,7ºC, tenía un índice de viscosidad de 95.

Se montaron en serie dos reactores catalíticos de tal modo que el efluente total procedente del primer reactor se hizo pasar directamente a la entrada del segundo reactor. El primer reactor se cargó con catalizador HZSM-5 que contiene níquel para el desparafinado catalítico, y el segundo reactor con un catalizador de hidrotrata

miento comercial de cobalto-molibdeno sobre alúmina (catalizador Harshaw HT-400, que contiene 2,8% en peso de CoO y 9,4% en peso de MoO₃).

5 El refinado de lubricante de petróleo residual comercial arriba descrito se mezcló con hidrógeno y se hizo pasar a través de los reactores en serie descritos arriba para producir un efluente hidrotreatado y desparafinado. Ambos reactores se hicieron operar a una VEHL de 1,0 referida a la carga de refinado. La presión en los reactores 10 era de 28,1 kg/cm² manométricos de H₂ con 445 m³N/m³ de circulación de hidrógeno (hidrógeno del 100%, en un solo paso). Fue necesaria una exigencia de temperatura inicial de 287,8°C en el primer reactor para satisfacer la especificación del punto de fluidez crítica, mientras que el 15 segundo reactor se mantuvo a temperatura constante de 287,8°C. La temperatura en el reactor de desparafinado catalítico se elevó en 5 a 5,6°C cada día a fin de mantener el punto de fluidez crítica del aceite desparafinado aproximadamente a -7°C. La temperatura de final de ciclo para la unidad 20 de desparafinado catalítico era 357,2°C. El efluente de los reactores catalíticos se destiló (se descabezó) hasta un punto de corte de 426,7°C para cumplir las especificaciones de punto de inflamación. Las propiedades de la carga de refinado de lubricante de petróleo residual y del 25 producto se resumen en la Tabla I.

TABLA I

Propiedades del refinado con furfural de lubricante de petróleo residual hidrodiesparafinado e hidrotreatado de gran calidad

	<u>Carga</u>	<u>Producto</u>
Corriente		
Temperatura de hidrodiesparafinado, 20	-	260-357,2
Rendimiento sobre refinado, % en volumen	100,0	87,8
<u>Propiedades del producto</u>		
Densidad, 20API	25,4	24,4
Densidad relativa a 15,62C	0,9018	0,9076
Punto de fluidez crítica, 20	51,7	- 9,4
Punto de inflamación, 20 (vaso abierto Cleveland)	-	287,8
Viscosidad cinemática a 402C, centistokes	-	475
Viscosidad cinemática a 1002C, centistokes	-	30,7
Viscosidad cinemática a 37,82C, centistokes	-	550
Viscosidad cinemática a 98,92C, centistokes	29,7	31,8
Segundos Saybolt Universal a 37,82C	-	2549

TABLA I (Continuación)

Propiedades del refinado con furfural de lubricante de petróleo residual
hidrodesparafinado e hidrotreatado de gran calidad

<u>Corriente</u>	<u>Carga</u>	<u>Producto</u>
Segundos Saybolt Universal a 98,9°C	141	150
Indice de viscosidad	-	94
Nº de neutralización, mg KOH/g	-	0,09
Residuo de carbono % en peso (*)	0,55	0,56
Hidrógeno, % en peso	13,29	13,10
Azufre, % en peso	1,16	1,06
Nitrógeno, partes por millón	180	180
Indice de refracción a 20°C	-	1,49815
Indice de refracción a 70°C	1,47701	1,48177
Punto de amilina, °C	121,9	117,0
Furfural, partes por millón	-	<1

TABLA I (Continuación)

Propiedades del refinado con furfural de lubricante de petróleo residual
hidrodesparafinado e hidrotreatado de gran calidad

<u>Corriente</u>	<u>Carga</u>	<u>Producto</u>
Indice de bromo	-	0,5
Destilación, °C		<u>D1160-1</u>
5 % volumen		459,4
10 % volumen		494,4
30 % volumen		540,6
50 % volumen		563,3
70 % volumen		588,3

(*) (Residuo carbonoso Ramsbottom)

El rendimiento de 87,8% que se muestra en la Ta
bla I, es aproximadamente 13% en volumen más alto que el
obtenido con el desparafinado convencional con disolventes
comerciales para alcanzar un punto de fluidez crítica com
5 parable del mismo refinado de lubricante de petróleo resi
dual. El producto de lubricante de petróleo residual despa
rafinado e hidrotratado catalíticamente pasaba satisfacto
riamente los ensayos de oxidación requeridos por las espe
cificaciones. Al final de la operación arriba descrita, el
10 catalizador de desparafinado se reactivó con hidrógeno puro
a 482,2°C durante 24 horas, con recuperación total de la
actividad inicial.

EJEMPLO 2

15 Este ejemplo es similar al Ejemplo 1 excepto que
el refinado de lubricante de petróleo residual del Ejemplo
1 se desparafinó primeramente con disolvente hasta alcan
zar un punto de fluidez crítica de 7,2°C y luego se despa
20 rafinó e hidrotrató catalíticamente. Así, en este presen
te ejemplo se recupera toda la parafina desaceitada de al
ta calidad.

El refinado de lubricante de petróleo residual
descrito en el Ejemplo 1 se desparafinó por cargas con di
25 solvente en el laboratorio a una temperatura de filtración
de -1,1°C utilizando una relación de disolvente a aceite
de 3,5 a 1 y dos lavados con relación 1 a 1. El disolvente
era una mezcla 50/50 de metil-etil-cetona y tolueno. El
refinado parcialmente desparafinado tenía un punto de flui
30 dez crítica de 7,2°C, simulando la adición del subproduc-

to de aceite de heces con la corriente de aceite desparafinado con disolvente antes de su tratamiento ulterior. Se obtuvo un rendimiento de 7,3 % en volumen de parafina que tenía un punto de fusión satisfactorio de 83°C, un contenido de aceite de 0,28% en peso y una densidad API de 33,7.

El refinado parcialmente desparafinado se trató luego catalíticamente como en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de comienzo de operación del reactor de desparafinado catalítico fue 276,7°C en lugar de 287,8°C, y luego se descabezó.

En la Tabla II se resumen las propiedades del lubricante de petróleo residual hidrotratado y desparafinado catalíticamente después del hidrotratamiento a 287,8°C y el descabezamiento. El rendimiento en aceite desparafinado para un punto de fluidez crítica de -6,7°C basado en la carga a los reactores catalíticos de desparafinado/hidrotratamiento fue 94,5% en volumen.

TABLA II

Propiedades del Refinado con Furfural de Lubricante de Petróleo residual de Gran Calidad Tratado de Modo Combinado por Desparafinado con Disolventes/Hidrodesparafinado/Hidrotratamiento

	Aceite Desparafinado con Disolvente, y Aceite de Heces	Producto Lubrificante Hidrodesparafinado
Rendimiento sobre refinado, % en volumen	92,7	87,6
<u>Propiedades</u>		
Densidad, ρ API	24,7	24,4
Densidad relativa a 15,6°C	0,9059	0,9076
Punto de fluidez crítica, °C	7,2	-9,4
Punto de inflamación °C (vaso abierto Cleveland).	-	304,4
Viscosidad cinemática a 40°C, centistokes	389	482
Viscosidad cinemática a 100°C, centistokes	29,8	31,6
Viscosidad cinemática a 37,8°C, centistokes	446	558
Viscosidad cinemática a 98,9°C, centistokes	30,8	32,7
Segundos Saybolt Universal a 37,8°C	2066	2585

TABLA II (Continuación)

Propiedades del Refinado con Furfural de Lubricante de Petróleo residual de Gran Calidad Tratado de Modo Combinado por Desparafinado con Disolventes/Hidrodeshparafinado/Hidrotratamiento

	Aceite Desparafinado con Disolvente, y Aceite de Heces	Producto Lubricante Hidrodeshparafinado
Segundos Saybolt Universal a 98,9°C	146	155
Indice de viscosidad	107	96
Color, ASTM	5-3/4	2-1/2
Nº de neutralización, mg KOH/g	< 0,05	0,05
Residuo de carbono, % en peso (*)	0,52	0,56
Hidrógeno, % en peso	13,06	13,01
Azufre, % en peso	1,34	1,00
Nitrogeno, partes por millón	110	62
Indice de refracción a 20°C	1,49820	1,49887
Indice de refracción a 70°C	1,48095	1,48167

TABLA II (Continuación)

Propiedades del Refinado con Furfural de Lubricante de Petróleo residual de Gran Calidad Tratado de Modo Combinado por Desparafinado con Disolventes/Hidrodesparafinado/Hidrotratamiento

Propiedades	Aceite Desparafinado con Disolvente, y Aceite de Heces	Producto Lubricante Hidrodesparafinado
Punto de amilina, °C	118,6	117,5
Furfural, partes por millón	-	<1
Índice de bromo	-	0,3
Contenido de aceite % en peso	-	-
Punto de fusión, °C	-	-
Destilación, Tipo	<u>D-1160</u>	<u>D-1160</u>
Punto inicial, °C	-	-
5 %	492,8	481,7

TABLA II (Continuación)

Propiedades del Refinado con Furfural de Lubricante de Petróleo residual de Gran Calidad Tratado de Modo Combinado por Desparafinado con Disolventes/Hidrodesparafinado/Hidrotratamiento

Destilación, Tipo	D-1160	D-1160
10 %	510,0	499,4
30 %	538,9	533,3
50 %	-	-
70 %	-	-
90 %	-	-
95 %	-	-

(*) (Residuo carbonoso Ramsbottom)

5 En comparación con un aceite convencional despa
rafinado con disolvente comercial de punto de fluidez crí
tica $-6,7^{\circ}\text{C}$ preparado a partir del mismo refinado de lu-
bricante de petróleo residual, se consigue un aumento de
rendimiento de 12% en volumen con el procedimiento de es-
ta invención sin cambio alguno en el índice de viscosidad,
y sin pérdida alguna en el rendimiento de parafina desacei-
tada.

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un procedimiento para preparar un aceite lubricante base de alta calidad que tiene un punto de fluidez crítica de aproximadamente -32° a $-1,1^{\circ}\text{C}$ a partir de un petróleo bruto parafinoso, que comprende: extraer una fracción de residuo corto desasfaltado de dicho petróleo bruto parafinoso con un disolvente selectivo para los hidrocarburos aromáticos a fin de obtener un refinado del que se han separado los compuestos indeseables; mezclar el refinado con hidrógeno y poner en contacto la mezcla a una temperatura de 260° a $357,2^{\circ}\text{C}$ con un catalizador de desparafinado que comprende una zeolita de aluminosilicato que tiene una relación sílice/alúmina de al menos aproximadamente 12 y un índice de constricción de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, para convertir así la parafina contenida en el refinado en hidrocarburos que hierven a temperatura inferior; enviar directamente en cascada el refinado desparafinado a una zona de hidrot ratamiento en la que el refinado desparafinado se pone en contacto, en presencia de hidrógeno a una temperatura de $218,3^{\circ}$ a $315,6^{\circ}\text{C}$, con un catalizador de hidrot ratamiento que comprende un componente de hidro-

genación sobre un soporte no ácido; y descabezar el refinado hidrotratado y desparafinado para separar del mismo los componentes de peso molecular bajo.

5 2a.- El procedimiento descrito en la reivindicación 1a, en el que dicho refinado se prepara por extracción de dicha fracción de destilado, el efluente total de dicha etapa de desparafinado catalítico se envía en cascada a dicha zona de hidrotratamiento, y el contacto con dicho catalizador de hidrotratamiento se efectúa a una temperatura de 218,3º a 260ºC.

10 3a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a ó la reivindicación 2a, en el que dicho refinado se prepara por extracción de dicha fracción de residuo corto desasfaltado, el efluente total de dicha etapa de desparafinado catalítico se envía en cascada a dicha zona de hidrotratamiento, y el contacto con dicho catalizador de hidrotratamiento se efectúa a una temperatura de 260º a 301,7ºC.

15 4a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho catalizador de desparafinado comprende una zeolita de aluminosilicato que tiene una densidad de retículo cristalino no inferior a 1,6 gramos por centímetro cúbico.

20 5a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho catalizador de hidrodesparafinado comprende ZSM-5 y un metal de hidrogenación.

25 6a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho refinado se desparafina parcialmente por desparafinado con di

solvente antes de dicho contacto con el catalizador de hidrodiesparafinado.

5 7a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho catalizador de hidrotratamiento es molibdato de cobalto o molibdato de níquel sobre alúmina.

8a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho metal de hidrogenación es níquel.

10 9a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite lubricante base tiene un punto de fluidez crítica de $-23,3^{\circ}$ a $-1,1^{\circ}\text{C}$.

15 10a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye la etapa de desparafinar parcialmente con disolvente dicho refinado parafinoso hasta un punto de fluidez crítica comprendido entre $-12,2^{\circ}$ y aproximadamente 10°C antes de dicha etapa de hidrodiesparafinado catalítico en la que el punto de fluidez crítica se rebaja ulteriormente al menos en otros $5,6^{\circ}\text{C}$.

20 11a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ACEITE LUBRICANTE BASE DE ALTA CALIDAD".

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

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

Madrid, 26. ENE 1979

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder

