

P. 35.667.-

U.S. 473.487

31 AGO.



342416

**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA DE PETROLEO, SUSTANCIALMENTE INCOLORA" (Clase Internacional COBf)

19.8.67



La presente invención se refiere a un método para hidrogenar resinas procedentes de fracciones hidrocarbonadas craqueadas con vapor de agua, y más en particular se refiere a un método para producir un producto de color estable, sin degradación del punto de ablandamiento de la resina hidrogenada.

Es conocida la preparación de resinas a partir de fracciones de petróleo craqueadas con vapor de agua, por polimerización Friedel-Crafts a bajas temperaturas, y la hidrogenación del producto resultante, en presencia de un catalizador de hidrogenación, en presencia de un disolvente hidrocarbonado. La hidrogenación convierte un producto que de lo contrario estaría muy coloreado, y por tanto sería indeseable para muchos usos, en un producto de poco color, comercialmente atractivo. Sin embargo, con las suaves condiciones de hidrogenación suficientes para eliminar el color, el producto hidrogenado tiene un color inestable, debido a que no han sido eliminados los puntos reactivos que causan la formación de cuerpos coloreados. Por otra parte, si se efectúa la hidrogenación bajo condiciones suficientemente severas para eliminar estos puntos, la resina es entonces degradada hasta un punto de ablandamiento inaceptablemente bajo.

Según la presente invención, se ha descubierto que se pueden evitar las anteriores dificultades, y se puede obtener un producto incoloro y de color estable, con buen punto de ablandamiento, efectuando la reacción de hidrogenación en dos etapas, efectuándose la primera bajo condiciones suaves y la segunda bajo condiciones más severas.

La resina de base que se ha de hidrogenar según la

**342416**

3 1 AGO



presente invención se preparar a partir de ciertas corrientes insaturadas de las refinerías de petróleos, que contienen diversas mezclas de olefinas y diolefinas acíclicas y cíclicas, por contacto con un catalizador del tipo de Friedel-Crafts, a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo de  $-100$  a  $+90^{\circ}\text{C}$ . Se ha hallado que las mezclas hidrocarbonadas obtenidas por craqueo con vapor de agua de aceites de petróleo son especialmente útiles para este fin. Estos destilados se preparan craqueando fracciones de petróleo tales como queroseno, gas oil, nafta o residuos, en presencia de grandes cantidades de vapor de agua, por ejemplo de 50 a 90% en moles, a temperaturas de aproximadamente  $540$  a  $870^{\circ}\text{C}$ . Este procedimiento de craqueo con vapor de agua es bien conocido en la técnica y literatura de patentes. La fracción líquida craqueada contiene ordinariamente pequeñas cantidades de ciclopentadienos monómeros, que usualmente son eliminados, al menos parcialmente por el tratamiento térmico de la fracción, provocando la dimerización del ciclodieno. Los ciclodienos pueden quedar en la fracción, si se desea. Estas resinas son útiles para preparar baldosas para suelos, en pinturas, para la manufactura de barnices y similares. En general, se pueden emplear diversas corrientes hidrocarbonadas craqueadas con vapor de agua, tal como las descritas anteriormente, y descritas más en particular más adelante. Por ejemplo, se puede preparar una resina a partir de materiales de alimentación que tienen un intervalo de ebullición relativamente amplio, por ejemplo de  $10$  a  $230^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de  $20$  a  $220^{\circ}\text{C}$ , de los cuales se han separado esencialmente todos los hidrocarburos  $\text{C}_4$  e hidro

342416



carburos más ligeros, aunque también se pueden usar una o más fracciones más estrechas, tal como la fracción de 40 a 150°C, la fracción de 150 a 230°C, etc. También es ventajoso a veces separar el isopreno de la nafta. En la tabla siguiente se muestran análisis típicos de tal fracción craqueada con vapor de agua, con amplio intervalo de ebullición:

Tabla 1

Fracción de nafta craqueada con vapor de agua que hierve

10

entre 10 y 230°C

<u>Componente</u>	<u>Intervalo aproximado de ebullición, °C</u>	<u>Ejemplo específico, % en vol.</u>	<u>Intervalo general (15 a 70°C), % en vol.</u>
Fracción C <sub>5</sub>	10 a 65	31	10 a 40
Fracción C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	65 a 150	64	30 a 70
Fracción C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	150 a 230	5	0 a 25

15

20

25

Aunque el contenido real de diversas clases químicas de hidrocarburos presentes puede variar algo, según el tipo de petróleo crudo del que se esté craqueando la fracción de gas oil, y según las condiciones de craqueo con vapor de agua y las condiciones de fraccionamiento, de todas formas, en general, una fracción deseable de nafta craqueada con vapor de agua, esencialmente desbutanizada, que hierva entre 10 y 230°C, tendrá aproximadamente el siguiente intervalo de composición:

30

	<u>% en peso</u>
Hidrocarburos aromáticos	10 a 50
Olefinas	30 a 70
Parafinas no reactivas	0 a 5

**342416**



Una muestra típica de tal fracción consistirá esencialmente en aproximadamente de 5 a 20% en peso de benceno, aproximadamente de 5 a 15% en peso de tolueno, aproximadamente de 0 a 25% en peso de hidrocarburos aromáticos  $C_9$  a  $C_{12}$ , aproximadamente de 5 a 15% en peso de ciclodienos, aproximadamente de 10 a 15% en peso de diolefinas alifáticas, aproximadamente de 15 a 60% en peso de monoolefinas, y aproximadamente de 0 a 5% en peso de parafinas no reactivas.

Cualquiera de las anteriores fracciones es convertida en resina por polimerización en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, tal como  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $AlBr_3$ , etc, a una temperatura de aproximadamente  $-100$  a  $+90^\circ C$ , preferiblemente de  $20$  a  $50^\circ C$ . La resina así producida se convierte en alimentación para la segunda etapa del procedimiento. En esta etapa, la resina es hidrogenada en presencia de un catalizador y un disolvente.

Entre los disolventes adecuados para su uso en la etapa de hidrogenación se incluyen el n-hexano y sus diversos isómeros, n-heptano, y similares.

Entre los catalizadores de hidrogenación adecuados se incluyen los metales de los grupos VI y VIII de la tabla periódica, por ejemplo níquel, paladio, platino, sulfuros de níquel, cromito de cobre, molibdato de cobalto, etc, que pueden estar soportados en partículas porosas ligeras, u otras partículas granulares, tales como alúmina, pómez, arcilla, carbón orgánico, etc.

La hidrogenación se efectúa en un procedimiento continuo bajo presión de aproximadamente 7 a aproximadamente  $350 \text{ kg/cm}^2$  manom., preferiblemente de aproximadamente 35

19.8.67



5 a 210 kg/cm<sup>2</sup> manom., a temperaturas de 40 a 400°C, preferiblemente de aproximadamente 150 a 260°C, con un caudal de hidrógeno de aproximadamente 17,6 a 352 litros normales por litro de alimentación, con un caudal de alimentación de líquido de 0,1 a 5, preferiblemente de 0,3 a 2 vol./vol./hora, es decir, volúmenes de alimentación líquida por volumen de catalizador por hora.

10 Según la invención, se obtiene una resina de poco color, que tiene buena estabilidad de color y un punto de ablandamiento perfeccionado, efectuando la hidrogenación en dos etapas, con una diferencia de temperaturas de 14 a 55°C entre las etapas. La primera etapa se efectúa a de 180 a 230°C, y la segunda etapa a de 200 a 260°C.

15 Las ventajas y detalles de la invención se entenderán mejor por los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1

20 La alimentación o materia prima que se sometió a polimerización se preparó craqueando con vapor de agua una fracción petrolífera de gas oil, derivada de un crudo de tipo parafínico, efectuándose el craqueo a una temperatura de aproximadamente 700 a 790°C y presión de 0,35 a 1,4 kg/cm<sup>2</sup> manom., en presencia de aproximadamente de 70 a 80% en moles de vapor de agua.

25 El análisis aproximado de la resultante fracción craqueada con vapor de agua, después de desbutanizar, fué el siguiente:

19.8.67

342416



		<u>% en vol.</u>
	Ciclodiolefinas C <sub>5</sub>	5
	Diolefinas alifáticas C <sub>5</sub>	5
	Olefinas C <sub>5</sub>	20-21
5	Diolefinas C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	8-10
	Olefinas C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	14-15
	Diolefinas C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	3
	Olefinas C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	4
	Benceno	15
10	Tolueno	10
	Xilenos	2-3
	Aromáticos C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	5-6
	Parafinas	3

15 La anterior fracción craqueada con vapor de agua fué sometida a calentamiento hasta la temperatura prefijada, y destilación, para separar pentenos, isopreno y ciclodienos, para producir un material de alimentación del siguiente análisis aproximado:

		<u>% en vol.</u>
20	Pentenos	4
	Isopreno	2
	Piperilenos	8
	Acetilenos	1
	Ciclodienos	2
25	Benceno	40
	Tolueno	10
	Diolefinas C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	13
	Olefinas C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	20

**342416**



El producto fué sometido luego a polimerización de Friedel-Crafts, a temperatura de 30 a 50°C, durante un tiempo de residencia de 1 hora, con 1% en peso de catalizador de  $AlCl_3$ , basado en la alimentación. La polimerización fué terminada por adición de una mezcla 2:1 en vol, de agua y alcohol isopropílico. Luego se separaron de la solución de resina los haluros inorgánicos resultantes de la descomposición del catalizador, por lavados sucesivos con agua moderadamente caliente. La solución de resina resultante fué sometida a separación bajo 3 a 5 mm Hg, a una temperatura máxima de las colas igual a 271°C, para recuperar la resina producto, que tenía un punto de ablandamiento de 110°C.

#### Ejemplo 2

Dos partes en peso de la resina de petróleo del ejemplo 1 (como solución al 20% en heptano), y 1 parte en peso de catalizador de níquel Harshaw en píldoras de 3,2 mm, sobre tierra de infusorios, fueron hechas reaccionar en una bomba con balanceo, durante 4 horas a 200°C, bajo una presión de hidrógeno de 70 kg/cm<sup>2</sup> manom. La resina sometida a separación resultante tenía un punto de ablandamiento de 108°C. Cuando este producto fué mezclado con 0,5 partes en peso de catalizador nuevo, e hidrogenado nuevamente durante otras 4 horas más a 260°C y 70 kg/cm<sup>2</sup> manom. de presión de hidrógeno, la resina resultante tenía un punto de ablandamiento de 101°C. Cuando la resina original, no hidrogenada, del ejemplo 1, fué hidrogenada durante 4 horas bajo 70 kg/cm<sup>2</sup> manom., a 500°C, usando solo 0,5 partes en peso de catalizador, la resina sometida

342416



da a separación tenía un punto de ablandamiento de 96°C, lo que muestra que las condiciones más severas, cuando se usan sin un tratamiento previo de acondicionamiento a una temperatura menor, produjeron una resina que tenía un punto de ablandamiento malamente degradado.

### Ejemplo 3

La resina del ejemplo 1 fué hidrogenada a 70 kg/cm<sup>2</sup> manom. de presión de hidrógeno, en presencia de catalizador de níquel Harshaw en píldoras de 3,2 mm sobre tierra de infusorios. El procedimiento se efectuó en una etapa a 200 y 260°C durante 4 horas, y en dos etapas de 4 horas cada una, con la primera etapa a 200°C y la segunda a 260°C. Luego se ensayó la estabilidad de color de cada resina, por calentamiento de la resina a 125°C durante 15 horas, al aire. Se obtuvieron los siguientes resultados.

	I	II	III
	Una etapa de poca severidad	Una etapa de gran severidad	Dos etapas*
Condiciones de hidrogenación:			
Temperatura, °C	200	260	
Tiempo de retención, horas	4	4	
Color del producto, Gardner**	<1	<1	<1
Punto de ablandamiento, °C	110	94	102
Color antes del tratamiento térmico	<1	<1	<1
Color después del tratamiento térmico	15	8	3

\* 4 horas a 200°C seguidas por 4 horas a 260°C

\*\* Medido como solución al 50% en peso de la resina en tolueno.

342416



Los datos anteriores muestran que el método de hidrogenación en dos etapas produce un producto resinoso con punto de ablandamiento y estabilidad de color perfeccionados.

5

- N O T A -

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 siguientes:

10

1º.- Procedimiento para preparar una resina de petróleo, sustancialmente incolora, a partir de una fracción de nafta craqueada con vapor de agua, que hierve entre aproximadamente 10 y 230°C, que tiene la siguiente composición.

15

	<u>Partes en peso</u>
Benceno	5-20
Tolueno	5-15
Hidrocarburos aromáticos C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	0-25
Diolefinas cíclicas	5-15
Diolefinas alifáticas	10-15
20 Monoolefinas alifáticas	15-60
Parafinas	0-5

25

que comprende someter la fracción a polimerización, en presencia de un catalizador Friedel-Crafts, a una temperatura de -100 a + 90°C, para polimerizar los constituyentes formadores de la resina, y formar una solución de la resina en constituyentes no formadores de resina; separar la resina de los constituyentes no formadores de resina;

19.8.67

342416



5 disolver la resina en un disolvente hidrocarbonado; hi-  
drogenar la solución en presencia de un catalizador de hi-  
drogenación; y someter a separación dicha solución hidro-  
genada, a una temperatura elevada y presión reducida, para  
10 producir una resina sustancialmente incolora; caracteriza-  
do porque la hidrogenación se efectúa en dos etapas, don-  
de la temperatura de la primera etapa es de 180 a 230°C,  
y en la segunda etapa es de 200 a 260°C, y porque se man-  
tiene entre las etapas una diferencia de temperaturas de  
14 a 55°C.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la temperatura de la primera etapa es  
200°C, y la de la segunda etapa es 260°C.

15 3º.- Un procedimiento para preparar una resina de  
petróleo, sustancialmente incolora.

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

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

Madrid,

P.A.

31 AGO. 1967

Alberto de Eizaburu  
Por Poder

342416