

P.- 42.616

US. 762.372

37 1 160

Clasificación: C10, C08
L f
2 OCT. 1969

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE de INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY,

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS DE FLUIDEZ CRITICA Y DE FLUJO DE UN COMBUSTIBLE QUE CONTIENE ACEITE DE PETROLEO RESIDUAL". (Clase Internacional C101 C08f).



5 La presente invención se refiere a combusti-
bles residuales que tienen características mejoradas de -
fluidez crítica y flujo. Más particularmente, la invención
se refiere a un combustible residual que contiene, como -
modificador de los cristales de parafina, un polímero de -
alfa-olefinas $C_{20}-C_{40}$.

10 Cuando se enfrían suficientemente los aceites
de petróleo, se forma un precipitado cristalino de la pa -
rafina presente en el aceite. A medida que la temperatura-
continúa descendiendo, la concentración de material sólido -
aumenta, formándose un gel debido a la formación de un
15 retículo tridimensional coherente de cristales de parafi -
na. Como resultado de esta estructura cristalina, grandes-
cantidades de aceite son ocluidas en el retículo del cris-
tal de parafina, impidiéndose así su fluidez. La temperatu-
ra que es de $2,8^{\circ}C$ superior a aquella a la cual el aceite
deja de fluir cuando se enfría en condiciones especifica -
das se conoce como punto de fluidez crítica.

20 Los puntos de fluidez crítica de los aceites
de petróleo varían ampliamente, por ejemplo, algunos acei-
tes solidifican muy por debajo de $-17,8^{\circ}C$, mientras que -
otros congelan a temperaturas hasta de 27° ó $49^{\circ}C$ en virtud
de su contenido en parafina exclusivamente. Es evidente, por
tanto, que el punto de fluidez es crítico con respecto a -
25 las características de flujo y, por consiguiente, afecta -
desfavorablemente al almacenamiento, mezclado, bombeo, etc,
de tal aceite. Así, las características de punto de flui -



3 58

5 dez crítica son importantes para el proyecto y/o las instalaciones de operación para el almacenamiento, intercambio de calor, bombeo, etc., del aceite. Naturalmente, un aceite que tiene un punto de fluidez elevado, p. ej. los
10 petróleo combustibles o fueloils ligeros que tienen puntos de fluidez superiores a $-6,7^{\circ}\text{C}$. y los combustibles residuales que tienen puntos de fluidez superiores a $15,6^{\circ}\text{C}$. aproximadamente pueden representar un grave problema con relación al proyecto de las instalaciones arriba mencionadas.

15 Ejemplos típicos de aceites de petróleo que ilustran las características indeseables de tener altos puntos de fluidez crítica o flujo, son los aceites residuales que se indican en la Tabla I siguiente.

29.8.69.-

371160
- 3 -



TABLA I

Localización	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Campo											
	Aceites Residuales de Petróleo										
	Libia			Dahra			Waha		Bomu		Ebudu
	Zelten Mabruk			Oloibirí		San Joaquín		Venezuela		Sumatra	
	Minas										

Puntos de Fluidéz de los Residuos (9C):

40,5 43,5 36 35/38 29,5 38+ 38+ 38+ 43,5+ 46

Punto de Fracción 9CTV de los Residuos :

360+ 360+ 343+ 343+ 343 343 343 343 343 343

* 9CTV = Temperatura de Vapor en 9C.

371160



Si bien la presente invención está orientada -
hacia prácticamente la totalidad de los fueloils de petró-
leo que contienen componentes de aceites residuales de -
petróleo, se hace referencia especial a los combustibles -
de alto punto de fluidez crítica, por ejemplo, fueloils re-
5 residuales que hierven por encima de unos 315°C y que con-
tienen parafinas C₂₅-C₆₀+. Se hace una referencia parti-
cular al residuo de un crudo del Norte de Africa identi-
ficado arriba como residuo de Zelten que contiene aproxi-
10 madamente 20% en peso de parafina. Esta parafina incluye -
parafinas de peso molecular relativamente alto, p. ej., -
desde aproximadamente C₂₅ y mayor, las cuales dan lugar a
varios de los problemas arriba mencionados, ésto es, el -
transporte, almacenamiento, etc., de esta clase de aceite -
15 pesado.

No obstante, si bien tal residuo de Zelten tipi-
fica la clase de aceites con alto contenido de parafinas -
que son ejemplos ilustrativos de propiedades indeseables -
de flujo y similares, tal residuo es, de hecho, un aceite
20 de calidad "premiun" en comparación con otros residuos de
crudo que tienen puntos de fluidez crítica mucho más ba-
jos. Este hecho puede ser ilustrado por una comparación -
del aceite parafínico de Zelten con residuos de petróleo -
crudo conocidos como Aramco y Kuwait, como se ilustra en -
25 la Tabla II siguiente

- 5 - 371160

30

29.8.69.



TABLA II

---- Inspecciones de Fueloil Pasado ----

	<u>Zelten</u>	<u>Aramco</u>	<u>Kuwait</u>	<u>Valores Deseados</u>
<u>Temperatura del Vapor 360°C, % en vo - Lumen sobre crudo.</u>	<u>35</u>	<u>39</u>	<u>37</u>	---
<u>Inspecciones sobre el residuo 360°C+ de temperatura del vapor.</u>				
Densidad, gAPI	22	15	14	---
Azufre, % en peso	0,4	3,0	4,2	3,5 máximo
Viscosidad, Segs. Furol a 50°C	65	110	340	40 - 175
INM, % en peso	2,3	4,0	3,8	7 máximo
Carbono Conradson, % en peso	4,5	8-9	10-11	---
Punto de Fluides, gC.	40,5	18,3	12,8	23,9 máximo
Sedimentos por filtración en ca- liente, % en peso.	0,01	0,02	0,02	0,15 máximo.

37116



Las inspecciones que se muestran en la Tabla II - anterior ilustran que el residuo de Zelten es un producto "premium" en sí mismo, así como un producto valioso para preparar mezclas y para mejorar otros fueloils pesados debido a su bajo contenido de azufre, baja viscosidad, bajo INM (Insolubles en Nafta Modificada) y bajo número de Carbono Conradson. Por otra parte, es bajo en contenido de cenizas y vanadio. Estas cualidades hacen también del residuo de crudo de Zelten un un excelente material para cracking a fin de obtener diversos productos valiosos, tales como olefinas de cadena recta, etc. Tal como se presenta, la columna encabezada por la notación "Valores Deseados" indica los parámetros de mezclas que son deseables utilizando dicho residuo de Zelten como material para mezclas, éste es, con tal que el punto de fluido pueda ser rebajado adecuadamente. Por ejemplo, puede ser deseable mezclar el residuo de Zelten en una mezcla 50/50 con el residuo de Aramco o de Kuwait. Si bien tal mezclado rebaja el contenido de parafina, el punto de fluidez no se reduce generalmente lo suficiente como para cambiar apreciablemente las características de la mezcla resultante.

Así pues, si bien se encuentra que el mezclado de los aceites residuales de petróleo de contenido en parafina extremadamente alto con otros materiales de mezcla puede rebajar el contenido de parafina, el punto de fluidez crítica o de flujo no puede reducirse satisfactoriamente sin utilizar ulteriores procedimientos.

Como se ha mencionado arriba, debido a la propiedad de los aceites de alto punto de fluidez crítica, es

29.8.69.



5 decir, de contenido elevado de parafina, de resistir la -
fluidez libre a temperaturas inferiores, su empleo en estas
condiciones es muy limitado. Operaciones convencionales -
de desparafinado para reducir el punto de fluidez crítica-
no son siempre factibles ni satisfactorias, y son usual -
mente caras. Por esta razón, se requieren aditivos que -
sean capaces de rebajar el punto de fluidez crítica de estos
aceites para extender su empleo a temperaturas más bajas.

10 El uso de aditivos para rebajar el punto de -
fluidez de los aceites minerales es bien conocido. Por -
ejemplo, se ha encontrado una gran diversidad de compues-
tos que son efectivos como depresores del punto de flui -
dez crítica para destilados medios y aceites lubricantes.
Algunos de estos aditivos se preparan por condensación -
15 de compuestos aromáticos con parafinas de cadena larga, -
tales como la parafina clorada, o por condensación de és-
teres olefínicos. Se considera en general que estos depre-
sores del punto de fluidez crítica son efectivos porque -
al enfriar un aceite que contiene aditivo, la cadena hidro-
20 carburada del aditivo viene a incorporarse en el retículo
cristalino de la parafina separada, mientras que la otra
parte de la molécula depresora del punto de fluidez crí-
tica impide que los cristales se adhieran unos a otros -
para formar una estructura de gel. Desgraciadamente, es-
25 tos bien conocidos depresores del punto de fluidez críti-
ca no son efectivos en todos los materiales-base de petró-
leo, siendo usualmente efectivos en destilados medios o -
en fracciones de aceite lubricante. En cambio, ninguno -
de estos bien conocidos depresores del punto de fluidez -



crítica es efectivo en los combustibles residuales del tipo al que se refiere esta invención.

5 La Patente de los EE.UU. núm. 3.248.186 describe que los problemas asociados con el uso de los combustibles residuales de la invención pueden vencerse incorporando en el combustible un poliestireno poliacilado en el cual el grupo acilo contiene una cadena alcohólica recta larga. - Esta patente describe también que aditivos del tipo re - presentado por condensados parafina-naftaleno, C₂₂-alcohol poliestireno, poli(estearato de vinilo), etc., no son efectivos en los aceites residuales de esta invención. Además, esta patente indica que el n-C₂₂ acil poliestireno es - efectivo en los combustibles residuales, en tanto que el n-C₂₂ alcohol poliestireno es inefectivo, lo cual sugiere que esta diferencia en efectividad se debe al tipo de cadena lateral implicada, es decir, acilo frente a alcohol, ya que el número de átomos de carbono en la cadena lateral es el mismo. Realmente, el grado de efectividad de un depresor polímero del punto de fluidez crítica parece estar en cierto modo relacionado, no sólo con el tipo de cadena lateral implicada, sino también con el peso molecular del polímero y la constitución del esqueleto fundamental del polímero, y no puede predecirse con certeza si una clase de polímeros no ensayada mejorará las características de fluidez de una fracción de petróleo particular.

15
20
25
30 Se ha encontrado ahora que una nueva clase de - aditivos polímeros preparados a partir de alfa-olefinas - de cadena larga son depresores del punto de fluidez crítica y mejoradores del flujo muy efectivos para combusti-



bles que contienen componentes de aceite residual.

Se preparan combustibles residuales que tienen -
características de flujo mejoradas incorporando en el com-
bustible desde aproximadamente 0,001 a 2,0% en peso basado
5 en el combustible a tratar, preferiblemente de 0,01 a 1,0%
en peso, de un polímero soluble en aceite que comprende al
menos 20% en peso de una alfa-olefina $C_{20}-C_{40}$, teniendo -
dicho polímero un peso molecular medio numérico comprendi-
do en el campo de aproximadamente 500 a 125.000, preferi-
10 blemente desde aproximadamente 1000 a aproximadamente 40.000,
medido por Osmometría en Fase de Vapor (O.F.V.).

El monómero de alfa-olefina $C_{20}-C_{40}$ que se uti -
liza para preparar el polímero de la invención puede re -
presentarse por la siguiente fórmula general: $H_2C = CHR$,
15 donde R es un radical hidrocarburado alifático fundamen -
talmente líneal que contiene desde 18 a 38 átomos de car-
bono. Se prefiere, no obstante, que R tenga la fórmula:
 $CH_3 - (CH_2)_n - CH_2-$, donde n es un número entero compren-
dido entre aproximadamente 16 y 36, más preferiblemente -
20 dentro del intervalo comprendido entre aproximadamente 18
y 26. El término "fundamentalmente líneal", se utiliza -
aquí para designar aquellas cadenas laterales alifáticas,
es decir, R, que no contienen más de una cadena lateral -
alcohólica inferior tal como metilo, etilo, etc, en el ra-
25 dical, y en las cuales dicha cadena lateral alcohólica -
inferior, cuando está presente en el radical, está locali-
zada en una posición tal que R tiene una porción líneal -
que contiene al menos 18 átomos de carbono. Ejemplos de -
tales monómeros incluyen, entre otros, n-eicoseno-1, 3-



-metil-docoseno-1, n-docoseno-1, n-tetracoseno-1, 3-metil-tetracoseno-1, n-hexacoseno-1, n-triaconteno-1, y análogos.

5 Los polímeros preparados a partir de las alfa-olefinas $C_{20}-C_{40}$ antes descritas, cuando se mezclan con combustibles que contienen aceites residuales, son efectivos para rebajar el punto de fluidez crítica y mejorar la capacidad de fluir de los mismos. Se ha encontrado inesperadamente, no obstante, que los polímeros que tienen la máxima capacidad de mejorar las características de fluidez de combustibles que contienen componentes de fueloil residual se preparan a partir de las alfa-olefinas $C_{20}-C_{40}$ antes descritas y ciertas alfa-olefinas inferiores. Si bien no se sabe con certeza, esta inesperada mejora de la fluidez puede ser debida al hecho de que la copolimerización con alfa-olefinas inferiores da por resultado un polímero de orden inferior, mejorando así la solubilidad en el aceite y la capacidad de co-cristalizar con la parafina para producir cristales de parafina más pequeños. De acuerdo con ello, el polímero preferido de esta invención comprende de 0 a 80% en peso de una alfa-olefina C_3-C_{18} y de 20 a 100% en peso de la alfa-olefina $C_{20}-C_{40}$ antes descrita. De éstos, son particularmente efectivos copolímeros que contienen de 4 a 50% en peso de una alfa-olefina C_3-C_8 y de 50 a 96% en peso de una alfa-olefina lineal $C_{22}-C_{40}$. Un polímero especialmente preferido comprende de 20 a 40% en peso de una alfa-olefina C_4-C_6 y de 60 a 80% en peso de una alfa-olefina $C_{22}-C_{30}$.

Las alfa-olefinas C_3-C_{18} que se polimerizan con



7 10 1969

5 las alfa-olefinas $C_{20}-C_{40}$ antes descritas, pueden repre-
sentarse por la siguiente fórmula general: $H_2C = CHR'$, -
en la que R' es un radical de hidrocarburo que contiene
de 1 a 16 átomos de carbono. Como la alfa-olefina infe-
rior sirve aparentemente sólo para reducir el grado de -
orden del polímero, parece ser que no hay carácter críti-
co alguno en lo que respecta a la configuración de R' . -
Según ello, R' puede ser un grupo alcoholilo, arilalcoholilo,
arilo, alcoholilarilo o cicloalifático. Ejemplos de tales
10 monómeros incluyen propileno, butano-1, hexeno-1, octeno-1,
deceno-1, 3-metil-deceno-1, tetradeceno-1, estireno y de -
rivados de estireno, tales como p-metil-estireno, p-iso -
propil-estireno, alfa-metil-estireno, etc.

15 Las alfa-olefinas $C_{20}-C_{40}$ antes descritas pueden
polimerizarse con diversos otros monómeros. Por ejemplo, -
copolímeros efectivos comprenden de 20 a 100% en peso de -
una alfa-olefina C_6-C_{28} polimerizable. Análogamente, los
polímeros de la invención pueden contener de 20 a 100% -
en peso de la alfa-olefina $C_{20}-C_{40}$ antes descrita, de 0 a
20 80% en peso de la alfa-olefina C_3-C_{18} antes descrita y de -
0 a 80% en peso de una diolefina C_6-C_{28} polimerizable. Es-
tas diolefinas que son útiles para polimerización con -
las alfa-olefinas antes descritas incluyen las diolefinas
bicíclicas, alicíclicas o alifáticas no conjugadas que -
25 contienen desde aproximadamente 6 a aproximadamente 28 áto-
mos de carbono, preferiblemente desde aproximadamente 6 a
12 átomos de carbono. Ejemplos no limitativos de monómeros
adecuados incluyen 1,5-ciclooctadieno, metilennorborneno,
dimetilennorborneno, 1,5-hexadieno, diciticlopentadieno, -



5-vinil-2-norborneno, 1,5-ciclododecadieno, 2,4-dimetil-2,7-octadieno, 3(2-metil-1-propenil) ciclopenteno, 1,5-octadecadieno, y análogos.

5 Los polímeros de esta invención pueden prepararse convencionalmente por polimerización de los monómeros en condiciones relativamente suaves de temperatura y presión en presencia de un catalizador de tipo Ziegler, es decir, de una mezcla de un compuesto derivado de un metal del Grupo IV, V ó VI de la Tabla Periódica en combinación con un compuesto organometálico de un metal del Grupo I, II ó III de la Tabla Periódica, donde la cantidad del compuesto derivado de un metal de los Grupos IV - VI puede oscilar entre 0,01 y 2,0 moles por cada mol del compuesto organometálico.

15 Catalizadores efectivos para la polimerización de los monómeros de la invención incluyen las siguientes combinaciones: triisobutilaluminio y tricloruro de vanadio; triisobutilaluminio, cloruro de aluminio, y tricloruro de vanadio; tetracloruro de vanadio y trihexilaluminio; tricloruro de vanadio y trihexilaluminio; triacetilacetato de vanadio y cloruro de dietilaluminio; tetracloruro de titanio y trihexilaluminio; tricloruro de vanadio y trihexilaluminio; tricloruro de titanio y trihexilaluminio; dicloruro de titanio y trihexilaluminio, etc.

25 La polimerización se lleva a cabo usualmente mezclando los componentes del catalizador en un diluyente inerte tal como un disolvente hidrocarburado, p. ej., hexano, benceno, tolueno, xileno, heptano, etc., y añadiendo luego los monómeros a la mezcla del catalizador a la presión atmosférica o a presiones superiores a la atmosférica y -

29.8.69.



a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 10 y -
82°C. Usualmente se emplea la presión atmosférica cuando
se polimerizan los monómeros que contienen más de 4 átomos
de carbono en la molécula, y se utilizan presiones eleva-
das para las alfa-olefinas C₃-C₄ más volátiles. El tiempo
de reacción dependerá de, y está relacionado con, la tem-
peratura de la reacción, la elección de catalizador, y la
presión empleada. No obstante, en general serán suficien-
tes 1/2 a 5 horas para completar la reacción.

Usualmente, basándose en 100 partes en peso de -
polímero a producir, se utilizarán en la polimerización -
aproximadamente 120 a 100.000 partes en peso de disolven-
te, y aproximadamente 0,05 a 5 partes en peso de cataliza-
dor.

Los combustibles hidrocarbурados que se tratan -
con los polímeros de esta invención incluyen aquellos -
fueloils que contienen de 20 a 100% en peso de un fueloil
residual de petróleo que tiene un punto de ebullición a -
la presión atmosférica superior a unos 315°C (°C de -
Temperatura del Vapor). En general, estos combustibles que
contienen aceite residual tendrán puntos de ebullición -
atmosféricos superiores a unos 260°C y contendrán para-
finas comprendidas entre las parafinas C₂₅ y C₆₀₊. La in-
vención se refiere particularmente a aquellos combustibles
que contienen aceite residual que tienen un punto de flui-
dez crítica ASTM superior a unos 10°C. Ejemplos específi-
cos de estos combustibles incluyen, entre otros, combus-
tible diesel marino, fueloil "Bunker C", y los fueloils -
números 4, 5 y 6 que se definen en la especificación - -
ASTM D-396-67 y en las enmiendas a la misma.



5 Los polímeros de la invención pueden utilizarse -
solos como aditivo único, o en combinación con otros aditi-
vos tales como inhibidores de corrosión, antioxidantes, -
inhibidores de herrumbre, mejoradores de la combustión, y-
dispersantes y/o inhibidores de lodos, etc.

EJEMPLO I

Se preparó un polímero de alfa-olefinas C₂₂-C₂₈
como sigue:

10 En un matraz de 500 ml. con 4 bocas, provisto -
de un agitador mecánico, manta calefactora, termómetro, -
condensador y boca de carga, se cargaron, en condiciones-
anhidras, 0,21 g de TiCl₃.1/3AlCl₃, 30 ml. de tolueno -
como disolvente y 0,4 g de Al(n-C₃H₈)₃. Después de agi-
15 tar la mezcla catalizador-disolvente a la temperatura -
ambiente durante 30 minutos aproximadamente, se calentó-
la mezcla a unos 75°C. bajo una atmósfera de protección-
de nitrógeno, y se añadieron a la misma 20 g. de una mez-
cla de alfa-olefinas n-C₂₂-C₂₈ disuelta en 180 g de tolueno.
20 La mezcla de olefinas contenía 32% en peso de alfa-ole-
fina n-C₂₂, 35% en peso de alfa-olefina n-C₂₄, 22% en -
peso de alfa-olefina n-C₂₆, 7,8% en peso de alfa-olefi -
na n-C₂₈ y 3,2% en peso de alfa-olefinas C₃₀₊ (% en peso
basados en material polimerizable; 42% en peso de mate -
25 rial inerte presente). Después de completada la adición
de la solución de alfa-olefinas, la mezcla de reacción -
se calentó a 70°C-80°C durante 2 horas aproximadamente, -
tras de lo cual se añadió 1 ml. de alcohol isopropílico-
para detener la reacción. La mezcla de productos se enfrió
30 luego a la temperatura ambiente y se mezcló luego con 5 -
volúmenes aproximadamente de metanol para precipitar el -



polímero sólido de alfa-olefinas $C_{22}-C_{28}$, el cual se separó entonces por filtración y se secó durante 12 horas aproximadamente en una estufa mantenida a unos 60°C y a 120 mm. de presión. El polímero resultante pesó 9 g.

5

EJEMPLO 2.

Se preparó un polímero de propileno y alfa-olefinas $C_{22}-C_{28}$ de la manera siguiente:

Se cargó un autoclave agitado de 150 cc., en condiciones anhidras, con 0,4 g. de trietilaluminio, es decir, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 22 g. de xileno como disolvente y 0,42 g. de tricloruro de titanio activado con aluminio, es decir, de $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$, con una atmósfera de protección de nitrógeno seco. La mezcla catalizador-disolvente se agitó entonces a $70^{\circ}-80^{\circ}\text{C}$. durante 2 horas. Se añadieron después al contenido agitado del reactor 82,2 g. de una solución en hexano normal que contenía 8% en peso de la mezcla de alfa-olefinas $C_{22}-C_{28}$ descrita en el Ejemplo 1. Después de completada la adición de la solución de alfa-olefinas $C_{22}-C_{28}$, se introdujo en el autoclave propileno a presión hasta que la presión se elevó desde la atmosférica hasta 0,42 kg/cm^2 manométricos. Se mantuvo la presión de propileno en el reactor durante 2 horas a una temperatura de $70^{\circ} - 80^{\circ}\text{C}$. Por último, después de añadir 0,9 g. de isopropanol para detener la reacción, se abrió el reactor y se diluyó el contenido con hexano, añadiéndolo a 4.000 ml. de metanol para precipitar el producto polímero. El reactor vacío se enjuagó con 30 ml. de n-hexano, que se añadieron también al metanol. El producto precipitado se secó entonces durante unas 12 horas en una

30

30.8.69.



estufa mantenida a 60°C y a 120 mm. de presión. El pro -
ducto polímero de propileno/alfa-olefinas C₂₂-C₂₈ pesó -
5,2 g y tenía un peso molecular medio numérico de 1890,-
determinado por Osmometría en Fase de Vapor (OFV)

5

EJEMPLO 3

Se preparó un polímero de buteno-1 y alfa-olefi-
na n-C₂₂, haciendo reaccionar 4 g. de buteno-1 licuado -
en un reactor cerrado de vidrio con agitador que contenía
10 g de alfa-olefina n-C₂₂ disueltos en una mezcla cata-
lizador-disolvente constituida por 22,5 ml. de tolueno y
90 ml. de n-heptano, 0,4 g. de Al(n-C₃H₈)₃ y 0,2 g. de -
TiCl₃.1/3AlCl₃, mezcla catalizador-disolvente que se pre-
paró de acuerdo con el método del Ejemplo 1. La polimeri-
zación se llevó a cabo entonces haciendo reaccionar los -
reactivos a 70-80°C durante 4 horas aproximadamente. La -
terminación de la reacción y la recuperación del producto
se efectuó entonces de acuerdo con las etapas indicadas -
en los ejemplos anteriores. El producto copolímero buteno-
1/docoseno-1 pesó 7,8 g. y tenía un peso molecular medio
numérico de aproximadamente 3350, determinado por Osmome -
tría en Fase de Vapor.

15

20

EJEMPLO 4.

Se preparó cierto número de polímeros de alfa-
olefinas inferiores, alfa-olefinas superiores y olefinas
cíclicas, utilizando el mismo procedimiento general que -
se ha descrito en los ejemplos anteriores. En estas ope-
raciones, los polímeros preparados a partir exclusiva -
mente de olefinas que contuviesen 6 ó más átomos de car-
bono se fabricaron utilizando las condiciones generales -

25

30



del procedimiento indicadas en el Ejemplo 1, con la excepción de que se emplearon diferentes monómeros olefínicos - y cantidades distintas. Análogamente, los polímeros preparados a partir de propileno se fabricaron siguiendo el -
5 procedimiento descrito en el Ejemplo 2. Los polímeros -
preparados a partir de buteno-1 se fabricaron siguiendo -
el procedimiento descrito en el Ejemplo 3. Los polímeros
resultantes se ensayaron después en un combustible residual
10 del Norte de Africa conocido como residuo de Brega y que -
tenía puntos de fluidez crítica ASTM superior e inferior -
de 40,5^o y 40,5^oC, respectivamente, y un punto inicial de
ebullición a la presión atmosférica de 343^oCTV. Las mez -
clas combustible residual/polímero se ensayaron en cuanto
15 a depresión del punto de fluidez ASTM, ya que éste consti-
-tuye una medida de la capacidad del aditivo polímero pa-
ra mejorar las características de flujo del combustible.
Los resultados se dan a continuación en la tabla siguiente.

TABLA

EVALUACION DE ADITIVOS POLIMEROS EN COMBUSTIBLE RESI-
DUAL DE BREGA

20

<u>Aditivo, Conc. de 0,15% en peso.</u>	<u>Punto de Fluidez crítica ASTM. (1) °C.</u>	
	<u>Superior</u>	<u>Inferior</u>
Ninguno	40,5	40,5
25 Homopolímero de octadeceno-1 (2)	40,5	40,5
Copolímero de octadeceno-1/ buteno-1 (3)	38	35
Homopolímero de eicoseno-1 (4)	38	32
Homopolímero de docoseno-1 (5)	29,5	29,5

30

30.8.69.



	Copolímero de docoseno-1/buteno-1 ⁽⁶⁾	21	13
	Copolímero de docoseno-1/hexeno-1 ⁽⁷⁾	35	18,5
	Terpolímero de docoseno-1/hexeno-1/MN B ⁽⁸⁾	35	21
	Copolímero de docoseno-1/estireno ⁽⁹⁾	32	15,5
5	Polímero de alfa-olefinas C ₂₂ -C ₂₈ ⁽¹⁰⁾	38	35
	Polímero de alfa-olefinas C ₂₂ -C ₂₈ /propi- leno ⁽¹¹⁾	26,5	13
	Polímero de alfa-olefinas C ₂₂ -C ₂₈ /hexeno -1 ⁽¹²⁾	35	10
10	Polímero de alfa-olefinas C ₂₂ -C ₂₈ /esti- reno ⁽¹³⁾	35	18,5
	Polímero de alfa-olefinas C ₂₂ -C ₂₈ /4-metil- penteno-1 ⁽¹⁴⁾	26,5	13

- (1). ASTM D-97, procedimiento especial para aceites negros.
- (2). Peso molecular medio numérico de aproximadamente -
2760 (OFV).
- 15 (3). Copolímero preparado a partir de 70% en peso de octa-
deceno-1 y 30% en peso de buteno-1, y que tiene un -
peso molecular medio numérico de aproximadamente -
9300 (OFV).
- 20 (4). Peso molecular medio numérico de aproximadamente -
2110(OFV).
- (5). Peso molecular medio numérico de aproximadamente -
7180 (OFV).
- (6). Copolímero preparado a partir de 67% en peso de doco-
seno-1 y 33% en peso de buteno-1, y que tiene un pe-
so molecular medio numérico de aproximadamente 3350
25 (OFV).
- (7). Copolímero preparado a partir de 40% en peso de doco-
seno-1 y 60% en peso de hexeno-1, y que tiene un pe-
so molecular medio numérico de aproximadamente 5530 -
38 (OFV).



- 5 (8). Terpolímero preparado a partir de 56% en peso de docoseno-1, 36% en peso de hexeno-1 y 8% en peso de metilennorborneno (MNS), y que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3640 (OFV).
- (9). Copolímero preparado a partir de 72% en peso de docoseno-1 y 28% en peso de estireno, y que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 8500(OFV).
- 10 (10). Polímero del Ejemplo 1.
- (11). Polímero del Ejemplo 2.
- (12). Polímero preparado a partir de 59% en peso de la mezcla de alfa-olefinas $C_{22}-C_{28}$ descrita en el Ejemplo 1 y 41% en peso de hexeno-1, y que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 2820(OFV).
- 15 (13). Polímero preparado a partir de 72% en peso de la mezcla de alfa-olefinas $C_{22}-C_{28}$ descrita en el Ejemplo 1 y 28% en peso de estireno, y que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 8500 (OFV).
- 20 (14). Polímero preparado a partir de 75% en peso de la mezcla de alfa-olefinas $C_{22}-C_{28}$ descrita en el Ejemplo 1 y 25% en peso de 4-metil-penteno-1.

25 Puede verse a partir de los datos anteriores, que los polímeros preparados a partir de alfa-olefinas que contienen al menos 20 átomos de carbono en la molécula son efectivos para rebajar el punto de fluidez crítica y aumentar así la capacidad de fluir de los combustibles residuales. De interés particular, es el descubrimiento sorprendente de que la efectividad de estos

30



polímeros de alfa-olefina C_{20+} se mejora apreciablemente por incorporación de alfa-olefinas inferiores, tales como propileno, buteno-1, hexeno-1, etc., en la molécula del polímero. Por ejemplo, haciendo referencia a la Tabla anterior, se vé que los polímeros preparados exclusivamente a partir de alfa-olefinas $C_{22}-C_{28}$ son apreciablemente menos efectivos que los polímeros preparados a partir de alfa-olefinas C_3-C_6 y alfa-olefinas $C_{22}-C_{28}$. Análogamente, los copolímeros de docoseno-1 con alfa-olefinas inferiores son más efectivos que los homopolímeros de docoseno-1. Si bien no se sabe con certeza, se cree que esta mejora inesperada se debe al efecto reductor o degradador que las alfa-olefinas inferiores ejercen sobre el orden del polímero. Asimismo, como se ilustra en la Tabla anterior, se pueden polimerizar ventajosamente olefinas no líneales, p. ej., estireno, 4-metilpenteno-1, dienos cíclicos, etc., con las olefinas superiores.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 16 de Septiembre de 1.968, bajo el número 762.372, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

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:

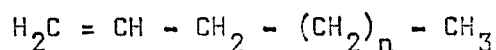
30

371160



1.- Un procedimiento para mejorar las características de fluidez crítica y de flujo de un combustible que contiene aceite de petróleo residual, caracterizado por añadir a dicho combustible desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 2,0% en peso, basado en el combustible, de un polímero soluble en aceite que tiene un peso molecular medio numérico comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 500 a 125.000 y que se prepara polimerizando 20 a 100% en peso de alfa-olefinas C₂₀-C₄₀ con 0 a 80% en peso de x-olefinas C₃ a C₁₈, en presencia de un catalizador de compuesto organo-metálico, en un diluyente inerte a 10 - 82°C.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha alfa-olefina C₂₀-C₄₀ está representada por la fórmula:



en la que n es un número entero comprendido entre aproximadamente 16 y 36.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho polímero está constituido por desde aproximadamente 0 a 30% en peso de una alfa-olefina C₃-C₁₈ y de 20 a 100% en peso de dicha alfa-olefina C₂₀-C₄₀.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, en el que dicho polímero está constituido por 4 a 50% en peso de una alfa-olefina C₃-C₈ y 50 a 96% en peso de una alfa-olefina C₂₂-C₄₀.

5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivin-



dicaciones 1-4, en el que dicho polímero tiene un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 1000 a 40.000.

5 6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, en el que dicho combustible tiene un punto de ebullición a la presión atmosférica superior a 260° CTV y contiene 20 a 100% en peso de un fuel-oil residual de petróleo.

10 7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, en el que dicho polímero comprende de 20 a 100% en peso de una alfa-olefina $C_{20}-C_{40}$ y de 0 a 80% en peso de una diolefina C_6-C_{28} .

15 8.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-7, en el que dicho polímero comprende de 20 a 100% en peso de una alfa-olefina $C_{20}-C_{40}$, de 0 a 80% en peso de una alfa-olefina C_3-C_{18} y de 0 a 80% en peso de una diolefina C_6-C_{28} .

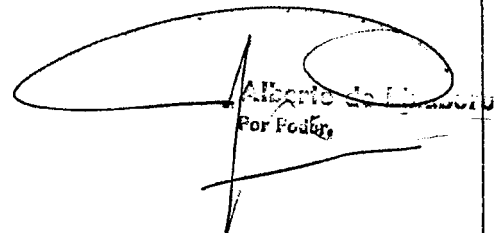
20 9.- Un procedimiento para mejorar las características de fluidez crítica y de flujo de un combustible que contiene aceite de petróleo residual.

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

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 8 SEP 1971

P. A.


Alberto de la Haza
Por Poder

5.9.71

BPD/.

- 23 - 371160