

P.- 44.455
U.S. 818.380

378862



Memoria descriptiva

| | |
|---------------------|------|
| Clase Internacional | |
| Clase | C.10 |
| Subclase | G |

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: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE PARAFINAS DE LOS ACEITES DE PETROLEO"
(Clase Internacional C10g)

Esta invención se refiere a un material

25 MAY 1970



5 auxiliar de desparafinado para mejorar la separación de parafinas de un aceite de petróleo. Más particularmente, la invención se refiere a la utilización de un polímero de tipo Ziegler que comprende una alfa-monoolefina de $C_{14}-C_{24}$.

10 En la técnica se conocen diversos métodos para separar la parafina de un aceite de petróleo. Uno de ellos, por ejemplo, consiste en enfriar el aceite que contiene parafinas y separar la parafina sólida por filtración. Uno de los métodos más empleados comúnmente para desparafinar aceites se conoce como desparafinado con disolventes. Comprende diluir el aceite con un disolvente, calentar hasta que se consigue una disolución completa, y después enfriar hasta que se ha separado por cristalización la cantidad deseada de parafina. Los cristales de parafina así formados se separan de la suspensión por filtración. La parafina es purificada después, mientras que el disolvente es recuperado para su posterior utilización, y el aceite desparafinado es enviado a otros tratamientos de la refinería.

15 Aunque este desparafinado por disolventes ha sustituido en gran parte a otros procedimientos para la separación de parafinas de aceites hidrocarbonados, la filtración de los cristales de parafina de la suspensión formada durante el desparafinado es difícil, y con frecuencia la velocidad de filtración de la suspensión limita la capacidad del procedimiento global. La velocidad de filtración de la suspensión está determinada primordialmente por el tamaño y la forma de los cristales de parafina for-

mados durante la etapa de enfriamiento del procedimiento.

Los cristales muy finos tienden a obstruir rápidamente los medios de filtración, reduciendo la velocidad de filtración y precisando finalmente el desmontaje de los filtros para la separación de la parafina acumulada. Los -
5 cristales muy grandes tienden a formar masas similares a geles que forman bloques, que no forman una torta de filtro compacta, y que contienen gran cantidad de aceite y disolvente, y que son difíciles de lavar.

10 Como solución a este problema, ha llegado a hacerse usual en la técnica incorporar en el aceite de petróleo que contiene parafinas materiales que modifican el tamaño y la forma de los cristales de parafina de tal
15 manera que permiten una separación más rápida de la parafina durante las operaciones de desparafinado. Estos materiales son conocidos como auxiliares de desparafinado. En la Patente de los EE.UU. Nº 3.355.379, por ejemplo, se expone un procedimiento de desparafinado en que se emplea un material auxiliar de desparafinado de poli-alfa-
20 -olefina que tiene un peso molecular medio de diez millones o más. Se expone también en dicha Patente que el peso molecular es crítico, porque se comprobó que los polímeros de peso molecular inferior eran esencialmente inactivos. En uno de sus aspectos, el material auxiliar de desparafinado de la presente invención difiere del de la
25 Patente antedicha porque se ha comprobado que ciertos polímeros de alfa-monocolefinas son materiales auxiliares de desparafinado muy efectivos cuando dichos polímeros tienen pesos moleculares relativamente bajos.

30 La presente invención se refiere a un pro-

cedimiento para la separación de parafinas de los aceites de petróleo, que incluye las operaciones de enfriar el aceite para formar cristales sólidos de parafina, separar dichos cristales de parafina, e incorporar en dicho crudo, antes de la formación de dichos cristales de parafina, desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5,0% en peso, con respecto al aceite que ha de ser desparafinado, y preferiblemente de 0,005 a 2,0% en peso, de un polímero soluble en el aceite que comprende al menos 30% en peso de una alfa-monoolefina de $C_{14}-C_{24}$, teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en número en el intervalo de aproximadamente 1000 a 200.000. El polímero, en mezcla con un producto de condensación de Friedel-Crafts de una parafina halogenada y un hidrocarburo aromático, por ej. naftaleno, mejora sinérgicamente la separación de parafinas de los aceites de petróleo.

Los auxiliares de desparafinado preferidos de esta invención incluyen polímeros compuestos de al menos dos alfa-monoolefinas disimilares que contienen desde aproximadamente 14 a 24 átomos de carbono, y más preferiblemente de 14 a 20 átomos de carbono, en la molécula del polímero, o una mezcla de al menos 2 homopolímeros no similares de una alfa-monoolefina de $C_{14}-C_{24}$, y más preferiblemente una alfa-monoolefina de $C_{14}-C_{20}$. Se prefiere especialmente un copolímero compuesto de 15 a 35% en peso de n-hexadeceno-1, 15 a 30% en peso de n-octadeceno-1, 10 a 20% en peso de n-eicoseno-1, y 25 a 45% en peso de un C_4-C_8 , por ej. n-hexeno-1.

El monómero de alfa-monoolefina de $C_{14}-C_{24}$ que se utiliza para preparar el material auxiliar de des-



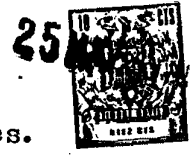
parafinado de la invención puede representarse por la siguiente fórmula general: $H_2C = CHR$, en la que R es un radical de hidrocarburo alifático sustancialmente lineal que contiene de 12 a 22 átomos de carbono. Se prefiere, sin embargo, que R tenga la fórmula $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-$, en la que n es un número entero comprendido entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20, y más preferiblemente entre aproximadamente 12 y 16. La expresión "sustancialmente lineal" se emplea en la Memoria para indicar aquellas cadenas laterales alifáticas, es decir R, que contienen no más de una cadena lateral de alcohol inferior, tal como metilo, etilo, etc., en el radical, y en las que dicha cadena lateral de alcohol inferior, cuando está presente en el radical, está situada en una posición tal que R tiene una parte lineal que contiene al menos 12 átomos de carbono. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen, entre otros, el n-tetradeceno-1, n-hexadeceno-1, 3-metilhexadeceno-1, n-octadeceno-1, n-eicoseno-1, 4-metileicoseno-1, n-docoseno-1, y similares.

En general, el polímero auxiliar de desparafinado de la invención contiene al menos 30% en peso de la antedicha alfa-monoolefina de $C_{14}-C_{24}$, y preferiblemente de 60 a 100% en peso de la alfa-monoolefina de $C_{14}-C_{24}$. Según ello, los copolímeros pueden contener de 0 a 70% en peso de otro monómero polimerizable, tal como un comonómero de alfa-olefina de C_3 a C_{12} . Cuando se polimerizan con las antedichas alfa-monoolefinas de C_{14} a C_{24} , estos comonómeros inferiores producen un copolímero que es más fácil de preparar y más atractivo económicamente.

378862



Las alfa-olefinas de C_3 a C_{12} que son poli-
merizadas con las antedichas alfa-monoolefinas de C_{14} a
 C_{24} pueden representarse por la siguiente fórmula general:
 $H_2C = CHR'$, en la que R' es un radical de hidrocarburo
que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. No parece haber
valor crítico en lo que respecta a la configuración de
 R' . Por consiguiente, R' puede ser un grupo alcoholilo,
aralcoholilo, arilo, alcoholilarilo, o cicloalifático. Los
ejemplos de tales monómeros incluyen propileno, buteno-1,
hexeno-1, octeno-1, deceno-1, 3-metildeceno-1, estireno
y derivados de estireno tales como p-metilestireno, p-
isopropilestireno, alfa-metil estireno, etc. Las alfa-
monoolefinas de C_{14} a C_{24} antes citadas pueden ser poli-
merizadas con otros diversos monómeros. Los copolímeros
efectivos pueden comprender, por ejemplo, de 30 a 100%
en peso de la alfa-olefina de C_{14} - C_{24} de la invención, y
0-70% en peso de una diolefina de C_5 - C_{12} polimerizable.
De modo similar, los polímeros de la invención pueden
comprender de 30 a 100% en peso de la alfa-olefina antes
citada de C_3 - C_{12} , y 0 a 70% en peso de una diolefina po-
limerizable de C_5 - C_{12} . Estas disolefinas que son útiles
para su polimerización con las alfa-olefinas antes cita-
das incluyen las diolefinas bicíclicas, alicíclicas, o
alifáticas que contiene de aproximadamente 5 a aproxima-
damente 12 átomos de carbono, y preferiblemente desde
aproximadamente 6 a aproximadamente 12 átomos de carbo-
no. Ejemplos de monómeros adecuados incluyen 1,5-ciclooc-
tadieno, metilen-norborneno, dimetilen-norborneno, 1,5-
-hexadieno, dicitlopentadieno, 5-vinil-2-norborneno, 1,5-
-ciclododecadieno, 2,4-dimetil-2,7-octadieno, 3(2-metil-1-



-propenil)ciclopenteno, 1,5-octadecadieno, y similares.

El copolímero preferido de la invención se compone de al menos dos alfa-monocolefinas de $C_{14}-C_{20}$, lineales y no iguales, y cada una de al menos dos de dichas alfa-monocolefinas comprende de 10 a 90% en peso, y preferiblemente de 30 a 60% en peso del polímero. Es interesante un copolímero preparado con al menos dos alfa-monocolefinas lineales no iguales de $C_{14}-C_{20}$ y que constan esencialmente de 0 a 60% en peso de una alfa-monocolefina de C_4-C_8 (por ej. buteno-1 ó hexeno-1), 0 a 70% en peso de tetradeceno-1, 0 a 70% en peso de hexadeceno-1, 0 a 70% en peso de octadeceno-1, y 0 a 70% en peso de eicoseno-1. Es de interés particular un copolímero compuesto de 15 a 60% en peso, y preferiblemente de 25 a 45% en peso, de hexeno-1; 10 a 50% en peso, y preferiblemente de 15 a 35% en peso de n-hexadeceno-1; 10 a 40, y preferiblemente 15 a 30% en peso, de n-octadeceno-1; y 5 a 30, y preferiblemente 10 a 20% en peso, de n-eicoseno-1.

En otra realización preferida, el auxiliar de desparafinado de la presente invención comprende una mezcla de al menos dos homopolímeros disimilares preparada a partir de las alfa-monocolefinas antedichas de $C_{14}-C_{20}$, y en la que ninguno de los homopolímeros supone más del 80% en peso, y preferiblemente no más del 60% en peso, de la mezcla polimérica. Una mezcla particularmente efectiva comprende de 0 a 70% en peso (por ej. 40% en peso) de polihexadeceno, 0 a 70% en peso (por ej. 30% en peso) de polioctadeceno, y de 0 a 70% en peso (por ej. 30% en peso) de polieicoseno.

Los polímeros de la invención tienen en ge-

neral un peso molecular promedio en número en el intervalo de entre aproximadamente 1000 y 200.000. No obstante, se prefiere que el peso molecular promedio en número esté comprendido entre aproximadamente 1500 y aproximadamente 100.000, y más preferiblemente entre 2000 y 30.000. A este respecto, los pesos moleculares promedios en número de hasta aproximadamente 50.000 se miden por Osmometría en fases de vapor (por ejemplo, empleando un osmómetro de fase de vapor Mechrolab, Modelo 310A), mientras que los pesos moleculares promedios en número superiores se miden por Osmometría de membrana.

Los polímeros de esta invención pueden ser preparados de modo convencional polimerizando los monómeros bajo condiciones relativamente suaves de temperatura y presión, en presencia de catalizadores conocidos generalmente como catalizadores de coordinación. Estos catalizadores constan de componentes de dos tipos: a saber, compuestos de los metales pesados de transición de los Grupos IV, V y VI del Sistema Periódico, que comienzan con el titanio, vanadio y cromo, y compuestos organometálicos e hidruros de metales de los Grupos I, II y III del Sistema Periódico, en los que la proporción de los compuestos derivados de un metal del Grupo IV-VI puede variar desde 0,01 a 2,0 moles por mol del compuesto organometálico.

Los compuestos del primer tipo son, preferiblemente, halogenuros, oxihalogenuros, y sus mezclas, mientras que el titanio y el vanadio se prefieren en forma de metales. El segundo componente es, preferiblemente, un compuesto organometálico de litio, sodio, magnesio o



1370

aluminio, en el que los restos orgánicos son preferiblemen
te radicales alcohilo. En estos compuestos organometálicos
la valencia del metal puede estar parcialmente saturada
por halógenos o alcoxilos, siempre, naturalmente, de que
5 hay al menos un enlace que une al metal directamente con
un átomo de carbono. Frecuentemente pueden emplearse con
ventaja mezclas de dos o más compuestos del tipo descrito
anteriormente.

Los catalizadores efectivos para polimerizar
10 los monómeros de la invención incluyen las combinaciones
siguientes: triisobutil-aluminio y tricloruro de vanadio;
triisobutil-aluminio, cloruro de aluminio y tricloruro de
vanadio; tetracloruro de vanadio y trihexil-aluminio; tri-
cloruro de vanadio y trihexil-aluminio; tetracloruro de
15 titanio y trihexil-aluminio, tricloruro de vanadio y tri-
hexil-aluminio; tricloruro de titanio y trihexil-aluminio;
dicloruro de titanio y trihexil-aluminio, etc.

La polimerización se lleva a cabo usualmente
mezclando los componentes del catalizador en un diluyente
20 inerte, tal como un disolvente de hidrocarburo, por ej.
hexano, benceno, tolueno, xileno, heptano, etc, y añadien-
do después los monómeros a la mezcla del catalizador, a
presiones atmosféricas o superiores y temperaturas en el
intervalo de aproximadamente 10 a 82,2°C. Usualmente se
25 emplea la presión atmosférica al polimerizar los monómeros
que contienen más de 4 átomos de carbono en la molécula,
y se emplean presiones elevadas para las alfa-olefinas de
C₃-C₄, más volátiles. El tiempo de reacción dependerá de
los factores siguientes, y está interrelacionado con ellos:
30 temperatura de reacción, elección del catalizador, presión


25 MAY 1970

empleada,, y conversión deseada del monómero. En general, no obstante, en $\frac{1}{2}$ a 5 horas la reacción se completará.

5 Usualmente, y con relación a 100 partes en peso del polímero que ha de producirse, se utilizan en la polimerización aproximadamente 120 a 100.000 partes en peso de disolvente, y de aproximadamente 0,05 a 5 partes en peso de catalizador.

10 El aditivo polimérico de esta invención actúa de modo efectivo como auxiliar de desparafinado y - auxiliar de filtración en aquellos procedimientos de desparafinado que implican el enfriamiento del aceite para formar cristales sólidos de parafina, y la subsiguiente separación de los cristales de parafina. Se aseguran resultados particularmente buenos en los procedimientos convencionales de desparafinado con disolventes. Se ha comprobado que en estas operaciones de desparafinado, la separación de la parafina precipitada de un aceite de petróleo puede mejorarse sustancialmente por incorporación de desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5% en peso, 15 por ej. de 0,01 a 0,06% en peso (con respecto al peso del aceite que contiene parafina) de los polímeros de esta invención, o sus mezclas.

25 Aunque el aditivo polimérico de esta invención puede emplearse para separar parafinas de varios materiales de petróleo, tales como residuos, destilados medios, y similares, tiene especial aplicación a las fracciones de destilado parafinoso y aceite lubricante residual, tales como lubricantes de media y alta viscosidad. Estas fracciones hierven en general entre aproximadamente 30 204,4°C y aproximadamente 593,3°C, y contienen desde apro-

25 MAY 

ximadamente 5 a aproximadamente 30% en peso de parafina.

5 Pueden emplearse diversos métodos para efectuar la mezcla del modificador de los cristales de parafina, el aceite que contiene la parafina, y el disolvente de desparafinado, si se utiliza. El modificador de los cristales de la parafina y el aceite de petróleo que contiene parafina, por ejemplo, pueden combinarse antes de la adición de un disolvente de desparafinado, o, alternativamente, el disolvente de desparafinado puede mezclarse con el aceite antes de la adición del modificador de los cristales de la parafina. En general, la temperatura de mezclado estaría por encima del punto de enturbiamiento del aceite de petróleo que contiene parafina. Pueden usarse, por ejemplo, temperaturas de mezclado de aproximadamente 49°C a 121°C. Se prefiere, sin embargo, que la temperatura sea desde aproximadamente 71 a 93,3°C.

10

15

Se obtienen resultados particularmente deseables cuando el aditivo polimérico de la invención se emplea en un procedimiento convencional de desparafinado. Pueden tratarse, por ejemplo, mezclas del polímero antes descrito, disolvente de desparafinado y aceite que contiene parafina enfriando dicha mezcla de cualquier manera adecuada hasta una temperatura de precipitación de la parafina. La parafina precipitada puede ser separada después por centrifugación o filtración, preferiblemente filtración. Las operaciones de desparafinado son efectuadas preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente -40°C a aproximadamente -6,7°C, y más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente -34,4°C a -9,4°C. Entre los disolventes de despa-

20

25

30

25 MAY 1970



5 refinado que pueden emplearse ventajosamente hay un gran número muy conocidos en la técnica, e incluyen benceno, tolueno, acetona, metiletil-cetona, metilisobutil-cetona, propano, hexano, dicloruro de etileno, alcoholes alifáticos, nafta, y mezclas de los mismos, tal como una mezcla de 45/55 de metiletilcetona y tolaeno, una mezcla 30/70 de metiletil-cetona y benceno, etc. La cantidad utilizada de disolvente está comprendida usualmente entre 0,5 y 3,5 volúmenes de disolvente por volumen de aceite que ha de ser desparafinado.

10 Como se ha indicado anteriormente, las mezclas de las poliolefinas antes descritas y la conocida clase de modificadores de los cristales de parafina preparados por condensación de Friedel Crafts de una parafina halogenada con un hidrocarburo aromático, mejoran sinérgicamente la separación de parafinas de los aceites de petróleo. La parafina halogenada puede contener, por ejemplo, de aproximadamente 8 a aproximadamente 60 átomos de carbono, y preferiblemente de aproximadamente 16 a aproximadamente 44, y desde aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de cloro, y preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 18% en peso. Típicamente, las parafinas halogenadas empleadas para preparar esta clase conocida de modificadores de parafina son preparadas a su vez clorando, hasta el contenido de cloro antes indicado, una cera de parafina con un punto de fusión en el intervalo de entre aproximadamente 40,5 y 87,7°C. El hidrocarburo aromático utilizado en esta operación contienen un máximo de tres grupos sustituyentes y/o anillos condensados, y puede ser un compuesto hidroxilado, tal como fenol, cresol, xi-

378862

25 MAY



lenol, o una amina tal como la anilina, pero preferiblemente es naftaleno, fenantreno o antraceno. Los productos de condensación de Friedel-Crafts de la presente invención se preparan según técnicas muy conocidas, por ej. según
5 las Patentes Británicas Nos. 511.207 y 562.714.

La composición sinérgica modificadora de los cristales de parafina puede comprender varias proporciones de la poliolefina antes descrita y del producto de condensación de Friedel-Crafts. Normalmente, las cantidades empleadas producen una mezcla que contiene de 25 a 75% en peso (por ejemplo 50% en peso) del producto de condensación, y 25 a 75% en peso (por ejemplo 50% en peso) de la poliolefina.
10

Para su facilidad de manejo, el aditivo polimérico de la invención puede emplearse en forma de concentrado. Para facilitar su almacenamiento y transporte, por ejemplo, el polímero puede ser mezclado con un disolvente hidrocarbonado tal como aceite mineral, heptano, tolueno, etc, para formar un concentrado que comprende desde
15 aproximadamente 20 hasta aproximadamente 80% en peso de disolvente hidrocarbonado, y desde aproximadamente 20 a 80% en peso del aditivo polimérico de la invención.
20

Se ha comprobado que el aditivo polimérico de la invención es compatible con otros aditivos, y puede ser mezclado sin problemas con aceites de petróleo que
25 contienen pequeñas cantidades de mejoradores del índice de viscosidad, inhibidores de corrosión, agentes de lubricación, inhibidores de oxidación, y similares. La invención puede comprenderse de modo más completo por referencia a los ejemplos siguientes:
30

25 MAR 1970



Ejemplo 1

Se preparó como sigue un homopolímero de n-tetradeceno-1:

5 En un matraz de 500 mililitros de 4 bocas, provisto de agitador mecánico, camisa de calefacción, termómetro, condensador y entrada de gas, se introdujeron, bajo condiciones anhidras, 0,11 gramos de un catalizador de tricloruro de titanio-tricloruro de aluminio cocrystalizados ($\text{Cl}_3\text{Ti} \cdot 1/3\text{Cl}_3\text{Al}$), 75 mililitros de xileno como
10 disolvente y 0,41 gramos de trietilaluminio. Después de agitar la mezcla de catalizador-disolvente a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 minutos, la mezcla fué calentada a aproximadamente 75°C bajo atmósfera de hidrógeno, y se le añadieron 19 gramos de n-tetradeceno-1.
15 Una vez completada la adición de la alfa-olefina, la mezcla de reacción fué calentada a $70^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 2 horas, al cabo de las cuales se añadió 1 ml. de alcohol isopropílico para detener la reacción. La mezcla de producto fué enfriada después hasta la temperatura ambiente y después fué mezclada con aproximadamente 10 volúmenes de metanol para precipitar el homopolímero sólido de tetradeceno, que después fué separado por filtración y
20 secado durante aproximadamente 12 horas en una estufa mantenida a aproximadamente 60°C y 120 mm. de presión. El polímero resultante pesaba 13 gramos y tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 5000, medido por osmometría en fase de vapor (OFV).
25

Ejemplo 2

30 Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1 se prepararon varios homopolímeros y copolímeros a

378862

partir de alfa-monocolefinas normales de C₁₄ a C₂₀. Los homopolímeros y copolímeros resultantes fueron sometido ^{25 MA} ensayo como auxiliares de desparafinado en un lubricante de destilado y un lubricante residual. Las propiedades de estos aceites se muestran en la Tabla I, y en adelante se denominan Aceite de ensayo A y Aceite de ensayo B.



TABLA I

Propiedades de los aceites de ensayo

| Propiedad | Aceite de en | |
|----------------------------------|--------------|------------|
| | sayo A (1) | sayo B (2) |
| Viscosidad ASTM a 99°C, SUS | 27,9 | 160 |
| Densidad API | 31,76 | 26,7 |
| Punto de goteo ASTM, °C | 48,9 | 51,7 |
| Contenido de parafina, % en peso | 23,9 | 15 |

(1) Un lubricante de destilado de crudo Panhandle de Texas

(2) Un lubricante residual de crudo de Louisiana

El aceite A de ensayo fué desparafinado por dilución con un disolvente que constaba de 55% en volumen de metiletil-cetona y 45% en volumen de tolueno a una proporción de disolvente/aceite de 3,1/1, y enfriando después a una velocidad de 1,65-3,3°C por minuto a partir de una temperatura de alimentación de 60°C hasta una temperatura de filtro de -17,8°C. La mezcla enfriada fué filtrada continuamente a través de un filtro de hojas circular refrigerado, a una presión diferencial de 56 cm. de mercurio. El ciclo de filtración constaba de un tiempo de filtración de 28 segundos, un tiempo de secado de 5 segundos, un tiempo de lavado de 22 segundos y un segundo tiempo de secado de 8 segundos.

25

De manera similar, el aceite B de ensayo fué desparafinado diluyéndolo con hexano a una proporción de disolvente/aceite de 3/1 y enfriando después a una velocidad de 1,65-3,3°C por minuto, desde una temperatura de entrada o alimentación de 60°C hasta una temperatura de filtro de -34,4°C. La mezcla enfriada fué después filtrada continuamente a través de un filtro de hojas circular refrigerado, a una presión diferencial de 51 cm. de mercurio. El ciclo de filtración constaba de un tiempo de filtración de 36 segundos, un tiempo de secado de 9 segundos, un tiempo de lavado de 27 segundos y un segundo tiempo de secado de 8 segundos.

Los aceites de ensayo fueron también desparafinados de la misma manera que anteriormente, pero de cada uno de los homopolímeros, copolímeros o mezcla de homopolímeros que se exponen a continuación se añadió un 0,02-0,12% en peso (con respecto al peso de aceite que contiene parafina) a una muestra distinta de aceite, antes del enfriamiento. Las mezclas de alimentación que comprendían los polímeros individuales o sus mezclas fueron tratadas después separadamente en las mismas condiciones de desparafinado empleadas en la operación anterior, en la que no se empleó ningún modificador de cristales de parafina.

Los datos obtenidos en el desparafinado del Aceite A de ensayo se muestran a continuación en la Tabla II.

378862



TABLA II

DESPARAFINADO DEL ACEITE A DE ENSAYO

| | <u>Material auxiliar de desparafinado empleado</u> | <u>Velocidad relativa de filtración (1)</u> |
|----|--|---|
| 5 | Ninguno | 1,00 |
| | 0,06% en peso de homopolímero de n-tetradeceno-1 (2) | 1,91 |
| | 0,06% en peso de homopolímero de n-hexadeceno-1 (3) | 3,56 |
| 10 | 0,06% en peso de homopolímero de n-octadeceno-1 (4) | 2,09 |
| | 0,03% en peso de homopolímero de n-tetradeceno-1 (2) + 0,03% en peso de homopolímero de n-octadeceno-1 (4) | 4,23 |
| 15 | 0,03% en peso de homopolímero de n-hexadeceno-1 (3) + 0,03% en peso de homopolímero de n-octadeceno-1 (4) | 4,46 |
| 2I | (1) Proporción entre la velocidad de filtración de aceite que contiene aditivo y la velocidad de filtración del aceite que no contiene ningún aditivo. | |
| | (2) Homopolímero del Ejemplo 1 | |
| | (3) Peso molecular promedio en número de aproximadamente 6.800 (OFV) | |
| 25 | (4) Peso molecular promedio en número de aproximadamente 7.300 (OFV) | |

Los datos obtenidos en el desparafinado del Aceite B de ensayo se muestran en la Tabla III siguiente.

378862



De los datos de las Tablas puede deducirse que los polímeros preparados a partir de las alfa-olefinas de la invención son muy efectivos para aumentar la velocidad de filtración del aceite en una operación convencional de desparafinado con disolventes. Además, los datos demuestran que los copolímeros de alfa-monocolefinas de $C_{14}-C_{20}$ y las mezclas de homopolímeros no iguales de dichas monocolefinas son más efectivos que un peso equivalente de un homopolímero o copolímero compuesto de sólo una de dichas monocolefinas.

TABLA III

DESPARAFINADO DEL ACEITE B DE ENSAYO

| | <u>Auxiliar de desparafinado empleado</u> | <u>Velocidad relativa de filtración</u> |
|----|--|---|
| 15 | Ninguno | 1,00 |
| | 0,05% en peso de homopolímero de n-tetradeceno-1 (1) | 1,91 |
| | 0,05% en peso de homopolímero de n-hexadeceno-1 (2) | 1,98 |
| 20 | 0,05% en peso de homopolímero de n-octadeceno-1 (3) | 1,81 |
| | 0,05% en peso de copolímero de n-tetradeceno-1/n-octadeceno-1 (4) | 2,67 |
| 25 | 0,05% en peso de copolímero de n-hexadeceno-1/n-octadeceno-1 (5) | 2,86 |
| | 0,05% en peso de copolímero de n-buteno-1/n-hexadeceno-1 (6) | 2,53 |
| | 0,05% en peso de copolímero de n-hexeno-1/ $C_{16}-C_{20}$ (7) | 2,92 |

30 (1) Homopolímero del Ejemplo 1.

25M



- 42) Peso molecular promedio en número de aproximadamente 6.600 (OFV)
- (3) Peso molecular promedio en número de aproximadamente 4.900 (OFV)
- 5 (4) Copolímero compuesto de 38% en peso de tetradeceno y 62% en peso de octadeceno, y que tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.450 (OFV)
- 10 (5) Copolímero compuesto de 40% en peso de hexadeceno y 60% en peso de octadeceno, y que tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.350 (OFV)
- 15 (6) Copolímero compuesto de 40% en peso de buteno y 60% en peso de hexadeceno, y que tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 9.200 (OFV)
- 20 (7) Interpolímero compuesto de 38% en peso de hexeno, 26% en peso de n-hexadeceno-1, 21% en peso de n-octadeceno-1, 15% en peso de n-eicoseno-1, y que tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 28.000 (OFV)

Ejemplo 3

Este ejemplo sirve para ilustrar el efecto que tiene el peso molecular del auxiliar de desparafinado polimérico en su capacidad para aumentar la velocidad de filtración del aceite obtenido en una operación de desparafinado.

Un copolímero preparado de la manera del Ejemplo 1 polimerizando una mezcla de monómeros que constaba de 38% en peso de hexeno-1, 26% en peso de hexadeceno-

378862

25 MAY



no-1, 21% en peso de octadeceno-1 y 15% en peso de eico-
 seno-1, fué fraccionado en varias fracciones de varios
 pesos moleculares por precipitación fraccionada, por adi-
 ción de metanol a una disolución de polímero-benceno. Ca-
 da una de las fracciones de polímeros fué mezclada, a una
 concentración de 0,06% en peso (con respecto al aceite)
 con muestras separadas del Aceite A de ensayo, y se eva-
 luó su efectividad de desparafinado según el procedimien-
 to de ensayo del Ejemplo 2,. Los resultados, que se dan
 en la Tabla IV, muestran que los polímeros más efectivos
 tienen pesos moleculares relativamente bajos.

TABLA IV
DESPARAFINADO DEL ACEITE A DE ENSAYO

| Peso molecular promedio en número (OFV) de la fracción polimérica | Velocidad relativa de filtración (1) |
|--|---|
| 13.000 | 2,13 |
| 28.000 | 2,28 |
| 37.600 | 1,35 |

(1) Proporción entre la velocidad de filtración de
 aceite que contiene aditivo y la velocidad de
 filtración del aceite sin aditivo.

Ejemplo 4

En este ejemplo se ilustra el efecto sinér-
 gico entre (a) un modificador de cristales de parafina de
 condensado somercial de Friedel-Crafts (es decir, un pro-
 ducto de condensación de 4 moles de parafina clorada de
 50,5°C de punto de fusión, que contenía 12% en peso de clo-
 ro, con 1 mol de naftaleno), y (b) un homopolímero de
 n-octadeceno-1 preparado de la manera del Ejemplo 1 y que
 tenía un peso molecular promedio en número de aproximada-



mente 8.600 (OFV).

Empleando el procedimiento de ensayo del Ejemplo 2, el producto de condensación de parafina-naftaleno, el polioctadeceno y una mezcla de los mismos, fueron mezclados con muestras distintas del aceite A de ensayo, antes del desparafinado. Los resultados que se dan a continuación en la Tabla V muestran que la combinación de los aditivos da una mejora que es significativamente mayor que la que podía obtenerse empleando un peso equivalente de cualquiera de los materiales sólo.

TABLA V
DESPARAFINADO DEL ACEITE A DE ENSAYO

| Auxiliar de desparafinado empleado | Velocidad relativa de filtración (1) |
|---|--------------------------------------|
| Ninguno | 1,00 |
| 0,06% en peso de condensado de parafina-naftaleno | 1,71 |
| 0,06% en peso de polioctadeceno | 2,52 |
| 0,03% en peso de condensado de parafina-naftaleno + 0,03% en peso de polioctadeceno | 3,16 |

(1) Proporción entre la velocidad de filtración de aceite que contiene aditivo y la velocidad de filtración de aceite sin ningún aditivo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Abril de 1.969, bajo el Nº 818.380, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

378862



REIVINDICACIONES

5

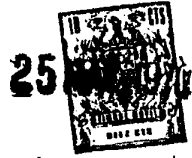
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la separación de parafinas de los aceites de petróleo por medio de las operaciones que comprenden enfriar el aceite o crudo para formar cristales sólidos de parafina y separar dichos cristales de parafina, que comprenden incorporar a dicho aceite, antes de la formación de dichos cristales de parafina, desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5,0% en peso, con respecto al aceite, de un polímero compuesto de al menos 30% en peso de una alfa-monoolefina de C₁₄-C₂₄ sustancialmente lineal y que tiene un peso molecular promedio en número de hasta --- 200.000.

2.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la separación de parafinas de los aceites de petróleo por medio de las operaciones que comprenden mezclar dicho aceite con un disolvente desparafinante, enfriar la mezcla de aceite disolvente para formar cristales sólidos de parafina y separar dichos cristales de parafina, que comprenden incorporar a dicho aceite, antes de la forma-

19-5-70

378862



ción de dichos cristales de parafina, desde aproximadamen-
 te 0,001 hasta aproximadamente 5,0% en peso, con respecto
 al aceite, de un polímero compuesto de al menos 30% en pe-
 so de una alfa-monocolefina de C₁₄-C₂₄ sustancialmente li-
 5 neal y que tiene un peso molecular promedio en número de
 hasta 200.000.

3.- Mejoras introducidas en un procedimien-
 to según las reivindicaciones 1 ó 2, en los que dicha al-
 fa-monocolefina está representada por la fórmula H₂C =
 10 CH - CH₂ - (CH₂)_n - CH₃, en la que n es un número entero
 comprendido entre aproximadamente 10 y 16, y en los que
 el peso molecular promedio en número de dicho polímero
 está en el intervalo de 1500 a 100.000.

4.- Mejoras introducidas en un procedimien-
 1 5 to según las reivindicaciones 1-3, en las que el polímero
 citado es un polímero de al menos dos alfa-olefinas no
 iguales definidas por dicha fórmula y en las que al menos
 dos de dichas alfa-monocolefinas comprenden, cada una de
 ellas, 10 a 90% en peso del polímero.

5.- Mejoras introducidas en un procedimien-
 20 to según las reivindicaciones 1-4, en las que el peso mo-
 lecular promedio en número de dicho polímero está en el
 intervalo de 2000 a 30.000.

6.- Mejoras introducidas en un prodedimien-
 25 to según las reivindicaciones 1-5, en las que dicho polí-
 mero está compuesto de desde 0 a aproximadamente 70% en
 peso de una alfa-monocolefina de C₃-C₁₂ y de 30 a aproxi-
 madamente 100% en peso de dicha alfa-monocolefina de C₁₄-
 C₂₀.

[Handwritten signature]
 30

7.- Mejoras introducidas en un procedimien-



to según las reivindicaciones 1-5, en las que dicho polí-
 mero consta esencialmente de 0 a aproximadamente 60% en
 peso de una alfa-monocolefina de C_4-C_8 , de 0 a aproxima-
 damente 70% en peso de tetradeceno-1, de 0 a 70% en peso de
 5 hexadeceno-1, de 0 a 70% en peso de octadeceno-1, y de 0
 a 70% en peso de eicoseno-1.

8.- Mejoras introducidas en un procedimien-
 to según las reivindicaciones 1-5, en las que dicho polí-
 mero consta esencialmente de 15 a 60% en peso de hexeno-1,
 10 a 50% en peso de n-hexadeceno-1, 10 a 40% en peso de
 10 n-octadeceno-1, y 5 a 30% en peso de n-eicoseno-1.

9.- Mejoras introducidas en un procedimien-
 to para la separación de parafinas de los aceites de pe-
 tróleo por medio de las operaciones de mezclar dicho acei-
 te con un disolvente desparafinante, enfriar la mezcla de
 15 aceite-disolvente para formar cristales sólidos de parafi-
 na y separar dichos cristales de parafina, que compren-
 den incorporar a dicho aceite, antes de la formación de
 dichos cristales de parafina sólidos, un material auxiliar
 de desparafinado que comprende una mezcla sinérgica del
 20 polímero definido en las reivindicaciones 1-8 y un produc-
 to de condensación de Friedel-Crafts de una parafina halo-
 genada con un hidrocarburo aromático.

10.- Mejoras introducidas en un procedimien-
 to según la reivindicación 9, en las que dicho material
 25 auxiliar de desparafinado comprende una mezcla sinérgica
 del polímero definido en las reivindicaciones 1-8 y un
 producto de condensación de Friedel-Crafts de naftaleno
 y cera de parafina con un punto de fusión de $49^{\circ}C$ a $87,8^{\circ}C$
 y clorada hasta contener 5 a 25% en peso de cloro.

30
 19-5-70

11.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la separación de parafinas de los aceites de petróleo.



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

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

10

Madrid,

P.A. 25 MAY. 1970

Alberio
Por Poder

19-5-70 RMM

378862