

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C10
SUBCLASE L

P.- 46.039

British
50.392/69

384446

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 LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE CONTIENE HIDROCARBUROS", (Clase Internacional C101)

20 N



Este invento se refiere a ciertas composiciones líquidas de combustibles y aceites hidrocarbonados que contienen un agente mejorador de la fluidez para reducir el punto de fluidez crítica y mejoran por lo tanto la velocidad de movimiento del combustible o del aceite.

Son conocidos diversos agentes mejoradores de la fluidez y reductores del punto de fluidez crítica, pero muchos de ellos cuando son añadidos a combustibles o aceites lubricantes parecen tener un efecto limitado, dado que después de un cierto periodo de tiempo el punto de fluidez crítica aumenta hacia el de combustible o aceite no tratado. Esta llamada regresión constituye evidentemente una desventaja y limita el valor de estos agentes mejoradores de la fluidez y de estos reductores del punto de fluidez crítica. Se han descubierto ahora agentes mejoradores de la fluidez y agentes reductores del punto de fluidez crítica que no muestran sustancialmente ningún efecto de regresión, al menos en combustibles que contienen residuo, en aceites de pizarra o en combustibles destilados de modo súbito.

De acuerdo con este invento, una composición hidrocarbonada líquida comprende una proporción ponderal principal de un combustible que contiene residuo, de un combustible destilado de modo súbito, de un aceite de pizarra, o de un aceite crudo, y una proporción ponderal secundaria, suficiente para mejorar las propiedades de fluidez de las composiciones, del producto de reacción de a) un alcohol o amina que contiene al menos 16 átomos de carbono por molécula, con b) un copolímero de co-monómeros de (1) un ácido dicarboxílico etilénicamente insatu-



rado, o un anhídrido o derivado del mismo, y (2) al menos una alfa-olefina que contiene al menos 20 átomos de carbono por molécula. En el caso de aceites crudos, el producto de reacción puede derivarse también de una alfa olefina que tenga 18 o 19 átomos de carbono por molécula.

Se prefiere grandemente, de acuerdo con este invento, que el hidrocarburo sea un combustible que contiene residuo. El combustible que contiene residuo es definido como un combustible que comprende residuo procedente de la destilación de aceite crudo o de aceite de pizarra o de mezclas de los mismos. Generalmente, el combustible que contiene residuo contendrá desde aproximadamente 10 hasta 100%, por ejemplo de aproximadamente 35 hasta 100% en peso de residuo, que hierve preferiblemente por encima de 316°C a la presión atmosférica, y tendrá usualmente viscosidades cinemáticas que oscilan entre 10 y 3.500 cS a 38°C. Sin embargo, la viscosidad de estos combustibles particularmente parafínicos puede ser difícil de medir con exactitud a 38°C, y es bien sabido en la técnica que la viscosidad de dicho combustible es medida por la viscosidad a temperatura más elevada. La viscosidad a 38°C se obtiene entonces por extrapolación utilizando una carta de temperaturas de viscosidad R.E.F.U.T.A.S. La viscosidad cinemática extrapolada caerá entonces dentro del margen deseado a 38°C. La carta de temperaturas de viscosidad R.E.F.U.T.A.S. fue diseñada por C.I. Kelly M.Sc. Tech: F.I.C.; M. Inst. Pet.; A.M.I.A.E. Copyright reservado en Gran Bretaña y en U.S.A. por Baird y Tatlock (Londres) Limited, 14-17 Cross Street, Hatton Garden, Londres E.C.1.

Se prefieren combustibles que tienen viscosidades cinemá-

384446



ticas entre 15 y 1500 cS a 38°C, y también son particularmente apropiados combustibles en los que al menos 30%, preferiblemente al menos 60% en peso del combustible hierve por encima de 260°C a la presión atmosférica.

5 Los combustibles que contienen residuo, a los que se aplica este invento, incluyen por lo tanto combustibles ligeros, medios, pesados y combustibles de depósito o de horno, oscilando las viscosidades entre aproximadamente 15 y 2000 cS a 38°C, pero usualmente, no obstante,
10 la viscosidad máxima será de aproximadamente 1500 cS a 38°C. Ejemplos de combustibles apropiados están descritos en Pt. 3 Industrial and Marine Fuels of BS 2689; 1957.

Combustibles apropiados incluyen también "combustibles destilados de modo súbito" que son definidos
15 como los combustibles destilados obtenidos por la destilación con evaporación súbita a presión reducida del residuo obtenido de la destilación a presión reducida del residuo obtenido de la destilación de aceite crudo a la presión atmosférica. Tales combustibles son preparados destilando
20 bajo la presión atmosférica un aceite crudo a una temperatura de la parte inferior de aproximadamente 350°C para obtener de este modo un residuo a presión atmosférica que es dividido entonces por "evaporación súbita" bajo presión grandemente reducida en un destilado "evaporado de modo súbito" y un residuo de vacío. En la destilación "súbita",
25 la alimentación precalentada es introducida continuamente en una cámara de "evaporación súbita", en que tiene lugar la evaporación bajo condiciones de equilibrio constantes. Los productos gaseosos y líquidos son retirados continuamente.
30 mente. El fraccionamiento no desempeña parte significativa-

384446



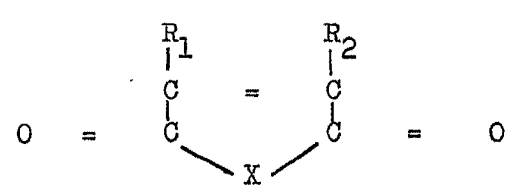
5 va en la "evaporación súbita". La temperatura a la que se conduce la "evaporación súbita" está limitada por el craqueo y la carbonización potenciales. Estas reacciones secundarias comienzan a establecerse si las temperaturas pasan de 400°C. La "evaporación súbita" se conduce a presión grandemente reducida, con el fin de asegurar elevados rendimientos de destilado desde un residuo atmosférico dado.

10 Se pueden utilizar también aceites de pizarra, así como también los aceites crudos propiamente dichos. Usualmente, el punto de congelación de aceites crudos es mayor de -23°C.

15 Acidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados apropiados incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácidos trans- y cis-glutacónico. Se pueden utilizar también los correspondientes anhídridos (cuando existen).

Sin embargo, se prefiere utilizar anhídrido maleico o un derivado del mismo.

20 Dichos derivados incluyen los de la fórmula genérica



25 en que R₁ y R₂ son hidrógeno, un halógeno o un grupo alcohilo C₁ hasta C₆ (por ejemplo metilo, etilo o butilo) y X es oxígeno, NH o NR₃ en que R₃ es un grupo alcohilo, preferiblemente un alcohilo C₁ hasta C₃₀.

384446



Ejemplos apropiados de dichos derivados incluyen anhídrido de ácido metil-maleico, anhídrido de ácido dimetil-maleico, anhídrido de ácido etil-maleico, N-etil-maleimida, N-hexil-maleimida, N-dodecil-maleimida, N-tetradecil-maleimida, N-eicosil-maleimida, N-tetracosil-maleimida, anhídrido cloromaleico o anhídrido cicloromaleico. Otro derivado de anhídrido maleico que se puede utilizar es ácido maleico.

El ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado o el anhídrido o derivado del mismo es hecho reaccionar con una alfa olefina que contiene al menos 20 átomos de carbono por molécula. Aunque no existe límite superior para el número de átomos de carbono por molécula, en la práctica se utilizarán preferiblemente olefinas que tengan entre 20 y 50, por ejemplo entre 22 y 30, átomos de carbono por molécula. Se pueden utilizar mezclas de alfa-olefinas, por ejemplo una mezcla $C_{22}-C_{28}$. Alfa-olefinas apropiadas incluyen por lo tanto cos-1-eno, docos-1-eno, tetracos-1-eno, hexacos-1-eno y octacos-1-eno. Cuando el aditivo es añadido a un aceite crudo, se pueden utilizar, como alternativa, octadec-1-eno o nonadec-1-eno o mezclas que contienen estas olefinas.

La reacción entre el ácido dicarboxílico, su anhídrido o derivado, y la alfa olefina se puede llevar a cabo convenientemente mezclando la alfa-olefina con al menos 0,5 moles, preferiblemente 1 a 2 moles de ácido, anhídrido o derivado, y calentando la mezcla a una temperatura de al menos 100°C, preferiblemente de al menos 140°C. Normalmente, se utiliza un catalizador tal como hidroperóxido de ter-butilo o peróxido de di-ter-butilo. El producto

384446



final, después de esterificación etc, tiene un peso molecular medio de número de 500 a 50.000, más usualmente de 500 a 20.000, y apropiadamente entre aproximadamente 1000 y 1500.

5 El producto de reacción así preparado es hecho reaccionar con un alcohol o con una amina, que contiene al menos 16 átomos de carbono, apropiadamente hasta 26 átomos de carbono, por molécula. El alcohol puede ser lineal o ramificado, pero los preferidos son alcoholes mono
10 valentes, sustancialmente lineales, alifáticos que contienen de 20 a 26 átomos de carbono por molécula. Dichos alcoholes incluyen eicosanol, oxoalcohol C_{22} , tetracosanol, y pueden incluir mezclas de dichos alcoholes, por ejemplo alcohol behenílico. La amina puede ser acíclica o una mono-
15 amina primaria o secundaria, que contenga al menos 16, apropiadamente hasta 26, átomos de carbono por molécula, preferiblemente entre 20 y 26 átomos de carbono por molécula. Ejemplos de dichas aminas son 1-docosilamina; 2-tetra-
20 cosil-amina, 1-octadecilmetilamina o 1-docosil-etil-amina.

La proporción de producto de reacción, es decir aditivo, que se añade al combustible o aceite estará preferiblemente entre 0,0001% y 10%, por ejemplo entre 0,0005 y 0,5% en peso, basado en el peso de combustible
25 que contiene residuo, combustible destilado de modo súbito o aceite de pizarra o aceite crudo.

Preparación 1. En un matraz de polimerización de cinco bocas de 500 ml equipado con condensador de
30 agua, agitador y termómetro de control, se añadieron: 56



26

partes de anhídrido maleico y 200 partes de una fracción de 1-olefina $C_{22}-C_{28}$ que tiene un índice de yodo de 76 g/100 g. Los reactivos fueron calentados a $145^{\circ}C$ y se añadió peróxido de di-ter-butilo a una velocidad de $\frac{1}{2}$ parte por hora durante un periodo de $1 \frac{1}{4}$ horas. La reacción fué terminada después de $\frac{11}{2}$ horas por la adición de 1000 partes de xileno. El copolímero fué di-esterificado por adición de 353 partes de un alcohol (alcohol behenílico) que tenía la siguiente composición C_{18} 16%; C_{20} 15%; C_{22} 69%, y 5 partes de ácido para-toluénsulfónico. La solución fué calentada a reflujo durante 8 horas, siendo eliminada el agua de reacción con un colector de agua de Dean y Stark. El producto fué aislado eliminando el disolvente de xileno bajo presión reducida.

15

Preparaciones 2 y 3.

De una manera similar a la preparación 1, se prepararon los siguientes copolímeros (Tabla 1)

20

Tabla 1

<u>Preparación.</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
1-olefina del tipo	C_{30+}	C_{18}
Peso (gramos)	200	28.6
Anhídrido maleico, peso (gramos)	32.8	11.2
Tiempo de reacción a $145^{\circ}C$ (horas)	14	5
Velocidad de adición de peróxido de di-ter-butilo en ml por hora durante (horas)	2 $13 \frac{3}{4}$	1 1

25



Los copolímeros fueron diesterificados bajo condiciones similares a las de la preparación 1:

		<u>2</u>	<u>3</u>
	Xileno añadido (gramos)	1000	1000
5	Alcohol ⁽¹⁾ añadido (gramos)	210	70
	Acido para-toluénsulfónico (gramos)	11	5
	(1) C ₁₈ 16%; C ₂₀ 15%; C ₂₂ 69%.		

Preparación 4. Monoésteres de todos los copolímeros fueron preparados por reacciones similares, excepto que se utilizó la mitad de cantidad del alcohol en la etapa de esterificación y no se incluyó ácido para-toluénsulfónico.

Ejemplo 1.- Los aditivos preparados en las preparaciones 1, 2, 3 y 4 fueron mezclados con dos aceites combustibles que contenían residuo A y B agitándolos conjuntamente durante 1 hora a 82°C. Se determinó entonces el punto de fluidez de las mezclas (método de Almirantazgo 7).

El aceite combustible A era un combustible residual preparado a partir de un aceite crudo norteafricano por destilación a una temperatura final de vapor de 377°C. Contenía 100% de residuo y tenía un punto de fluidez de 41°C.

El aceite combustible B era un combustible residual preparado a partir de 30% en peso de un gas-oil y 70% en peso del residuo procedente de la destilación de un crudo de Libia a una temperatura final de vapor de 343°C. El aceite combustible tenía un punto de fluidez de 35°C.

384446



Los resultados fueron los siguientes:

Combustible A.

	Aditivos (caracterizados por la 1-olefina utilizada en la preparación)	Concentración de aditivo (% en peso)	Punto de fluidez ($^{\circ}\text{C}$) (Método de Almirantazgo)
5		-	41
	C ₂₂₋₂₈ Diéster	0,10	27
	C ₁₈ Diéster	0,10	35
	C ₂₂₋₂₈ Diéster	0,15	24
10	C ₁₈ Diéster	0,15	32
	C ₃₀₊ Monoéster	0,10	32
	C ₁₈ Monoéster	0,10	41
	C ₃₀₊ Monoéster	0,15	32
	C ₁₈ Monoéster	0,15	41
15			
	<u>Combustible B.</u>	-	35
	C ₃₀₊ Monoéster	0,20	27
	C ₂₂₋₂₈ Diéster	0,20	21
	C ₁₈ Diéster	0,20	32

20

El Punto de Fluidez (de fluidez crítica), de Combustibles Residuales, Método de Almirantazgo 7, es un punto de fluidez crítico modificado mejor desarrollado por el Almirantazgo británico para indicar el punto de fluidez crítica superior máximo que es probable alcanzar en almacenamiento durante largo plazo de combustibles residuales. El ensayo consiste en calentar inicialmente la muestra a 93 $^{\circ}\text{C}$, en dividirla en muestras más pequeñas, en enfriarlas



con aire y luego congelarlas de modo súbito. Esto es se-
guido por recalentamiento de las muestras separadas a di-
ferentes temperaturas de recalentamiento. Se determina en
tonces el punto de fluidez crítica superior de cada mues-
5 tra y el valor máximo es el punto de fluidez. El método
está descrito en Journal of the Institute of Petroleum,
1960, volumen 46, página 189.-

La tabla ilustra que los resultados obteni-
dos incluso con mono-ésteres de los aditivos dentro del al
10 cance del invento son de modo frecuente sustancialmente
superiores a los resultados obtenidos incluso con diéste-
res del producto C_{18} .

Esta es una ventaja sorprendente obtenida de
seleccionar y emplear aditivos de acuerdo con el presente
15 invento. Existe también el beneficio adicional de hacer
posible, si se desea, la utilización de menor cantidad de
los agentes esterificadores de cadena larga.

Ejemplo 2. La tabla siguiente enumera re-
20 sultados obtenidos al conducir ensayos de "Punto de flui-
dez crítica superior" (Método del Inst. Pet. 15/67) sobre
diversos combustibles residuales. El ingrediente activo
del aditivo empleado era un mono-behenil éster de un co-
polímero de anhídrido maleico/alfa-olefina $C_{22}-C_{28}$, pro-
25 ducido de acuerdo con las preparaciones 1 y 4.



Combustible residual	Punto de fluidez crítica superior aC	
	Ningún aditivo	0,1% en peso de ingrediente <u>ac</u> tivo
5	Norteafricano	33 15
	Libio	39 18
	De Europa del Este	42 27
10	Aceite combustible ligero africano	27 15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 14 de Octubre de 1.969, bajo el número 50.392/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un procedimiento para la preparación de una composición que contiene hidrocarburos, caracterizado por mezclar (A) una proporción principal en peso de un combustible destilado de modo súbito o un aceite

384446



crudo o de pizarra, o preferiblemente un combustible que contiene residuo, con (B) 0,0001% a 10%, preferiblemente 0,0005% a 0,5% en peso del combustible o aceite, del producto de reacción de (a) un alcohol o una amina que contiene al menos 16, y preferiblemente 20 a 26, átomos de carbono por molécula, con (b) un copolímero de co-monómeros (1) de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, o un anhídrido o un derivado del mismo, y (2) al menos una alfa olefina que contiene no menos de 20, preferiblemente 20 a 50, átomos de carbono por molécula.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el co-monómero (2) es al menos una alfa-olefina, que contiene 22 a 30, preferiblemente 22 a 28, átomos de carbono por molécula.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el co-monómero (1) es ácido maleico, ácido fumárico o, preferiblemente, anhídrido maleico.

4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el alcohol es un alcohol alifático monovalente sustancialmente lineal, preferiblemente alcohol behénico.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho producto de reacción es un éster behénico, preferiblemente el mono-éster, de un copolímero de anhídrido maleico/alfa-olefina C₂₂₋₂₈

6ª.- Un procedimiento para la preparación de una composición que contiene hidrocarburos.

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

[Handwritten signature]
24-11-70

26



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

Madrid, 26 NOV. 1970

P.A.

Alberto de Alzola
Por Poderes

24-11-70
PBG.