

414436

F.C. 22-3-76

0/0G



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street.- NEW YORK.-

N.Y. 10017, U.S.A.

ENUNCIADO: UN METODO DE REDUCCION DEL PUNTO DE -

FLUIDEZ DE UNA FRACCION PESADA DE PE-

TROLEO QUE CONTIENE PARAFINA-

Prioridad: Patente estadounidense n.º 250.900 del 8.5.72;
" estadounidense " 251.485 " 8.5.72;
" estadounidense " 251.638 " 8.5.72 y
" estadounidense " 266.839 " 27.6.72.-

414436



1 Esta invención se refiere a un nuevo depresor del
punto de fluidez a base de poli(acrilato de n-alquilo) in-
terpolimérico, a composiciones de fracciones de petróleo pe-
sadas que contienen ceras de punto de fluidez reducido que
5 contienen dicho depresor del punto de fluidez.

 Con objeto de que las fracciones pesadas de petró-
leo, como petróleo crudo, fuel-oil residual, aceites lubri-
cantes y gas-oil de vacío, con un punto de fluidez entre
unos 40 y 130°F (4 y 54°C) y un contenido en cera macrocristalina
10 (cera parafínica) comprendido entre 4 y 15 % en peso,
sean adecuadas para transporte y uso, son ventajosos unos
puntos de fluidez del orden de unos 50°F (10°C) y menos. Con
frecuencia esta reducción en el punto de fluidez se consigue
mediante el uso de depresores del punto de fluidez. Sin em-
15 bargo, muchos de los depresores que son eficaces en los com-
bustibles no parafínicos, por ejemplo copolímeros de metacri-
latos de dodecilo y octadecilo y polímeros interpoliméricos
de acrilatos de alquilo donde una porción importante de los
grupos alquilo, es decir superior al 35 % aproximadamente,
20 contiene más de 24 y menos de 20 átomos de carbono y/o son
de cadena ramificada, son relativamente ineficaces. Por lo
tanto, existe la continua necesidad en este campo de hallar
depresores del punto de fluidez de bajo coste que sean con-
siderablemente eficaces en la reducción del punto de fluidez
de las fracciones de petróleo parafínicas de elevado punto
25 de fluidez.

 Hemos descubierto, y esto constituye la invención, un
nuevo poli(acrilato de n-alquilo) interpolimérico de precio
relativamente bajo que reduce eficazmente el punto de flui-
dez de una fracción de petróleo parafínica pesada. La inven-
30



1 ción también comprende las composiciones de fracciones de
petróleo parafínicas pesadas que contienen dichos poliacri-
latos. Además, hemos encontrado que es necesario introducir
5 los poliacrilatos en las composiciones de fracciones pesa-
das de petróleo aquí consideradas a una temperatura supe-
rior al punto de disolución del componente parafínico.

Los poli(acrilatos de n-alquilo) interpoliméricos
aquí considerados son de un peso molecular comprendido apro-
ximadamente entre 3000 y 100.000, preferiblemente entre
10 4000 y 52.000 y todavía mejor entre 15.000 y 35.000, conte-
niendo el grupo alquilo por lo menos 18 átomos de carbono
y conteniendo por lo menos el 70 % en peso de dichos gru-
pos alquilo entre 20 y 24 átomos de carbono, ambos inclusi-
ve, estando constituido el grupo alquilo C_{20} a C_{24} por al-
rededor de 2 a 65 % en peso de alquilo C_{20} , alrededor de
15 18 a 65 % en peso de alquilo C_{22} y alrededor de 8 a 35 %
en peso de alquilo C_{24} .

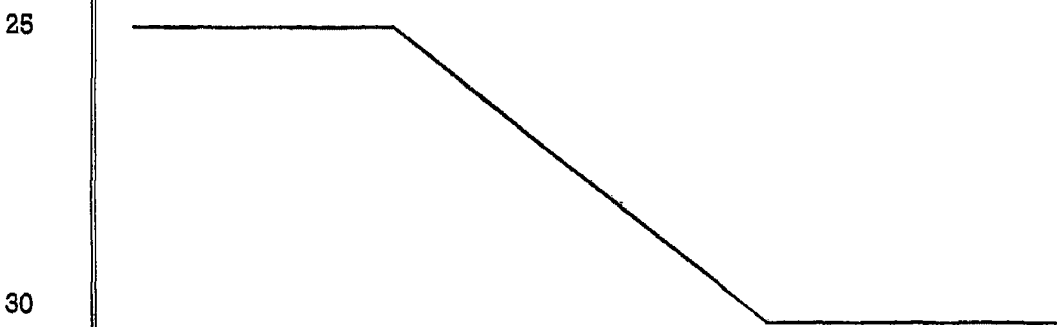
Los interpolímeros se obtienen mediante técnicas de
polimerización normales como la polimerización de monómeros
de acrilato de alquilo en presencia de un catalizador de la
20 polimerización acrílica, v.g. catalizadores azo como el azo-
bis-isobutironitrilo de la patente estadounidense 2.471.959
o los conocidos catalizadores de peróxido como peróxido de
benzoylo y peróxido de lauroilo que utilizan cantidades ca-
talíticas del orden de 0,1 a 5 % en peso. Normalmente la
25 polimerización se lleva a cabo a una temperatura compren-
dida entre unos 50 y 150°F (10 y 66°C), preferiblemente a
80-100°F (27-38°C), utilizando una manta de nitrógeno para
impedir la oxidación y azo-bis-isobutironitrilo como cata-
30 lizador. Durante la polimerización, normalmente se toman

414436



1 muestras periódicas para determinar el índice de refracción
(IR). La reacción de polimerización se prosigue hasta que
el índice de refracción permanece relativamente constante.
El tiempo de reacción está comprendido normalmente entre 1 y
5 10 horas aproximadamente.

Los monómeros acrilato de n-alquilo de los que deri-
van los productos interpoliméricos poli(acrilato de n-alqui-
lo) se preparan por técnicas de esterificación corrientes
mediante reacción de ácido acrílico con mezclas de n-alca-
10 noles, donde los n-alcanoles reactivos en dichas mezclas
contienen como mínimo 18 carbonos y por lo menos alrededor
del 70 % en peso de la porción n-alcanólica contiene de 20
a 24 átomos de carbono, estando constituido el grupo C₂₀ a
C₂₄ por alrededor de 2 a 65 % en peso de eicosanol, alrede-
15 dor de 18 a 65 % en peso de docosanol y alrededor de 8 a
35 % en peso de tetracosanol. Una fuente adecuada de mez-
clas alcohólicas son los alcoholes vendidos bajo el nombre
comercial de "Alfols" por la Continental Oil Co. Los
"Alfols" son mezclas impuras que contienen como ingredien-
20 te principal, por ejemplo, más del 50 % en peso de n-alcano-
les de diversas longitudes de cadena, estando constituido el
resto por hidrocarburos, cetonas y alcoholes con impedimen-
to estérico no reactivos. A continuación incluimos análisis
típicos de dos ejemplos adecuados de los alcoholes "Alfol":



414436



	<u>Propiedades típicas</u>	<u>Alfol 20+R</u>	<u>Alfol 22+R</u>
1	Distribución aproximada de homólogos en 100 % de alcohol, base en 36%		
5	C ₁₈	2	1
	C ₂₀	60	5
	C ₂₂	20	60
	C ₂₄	10	21
	C ₂₆	5	9
	C ₂₈ (+)	3	4
10	Contenido en alcohol aproximado	70	60
	Índice de hidroxilo	123	90
	Índice de hidroxilo, sobre 100 % de alcohol	176	150
	Índice de saponificación	3	6
15	Índice de yodo	12	13
	Carbonilo, % (como C=O)	0,2	0,3
	Intervalo de fusión, OF (°C)	113-135 (45-57,2)	113-136 (45-57,8)
	Color, Gardner	12	18
20	El uso del alcohol definido para producir el poli-		
	acrilato con los grupos n-alquilo indicados es crítico para		
	la eficacia del depresor del punto de fluidez en las compo-		
	siciones de residuo parafínico aquí consideradas. Si el		
	alcohol empleado no se encuentra dentro de las longitudes		
25	de cadena consideradas y/o de la estructura de cadena rami-		
	ficada sustancial, se producen poliacrilatos fuera de los		
	límites definidos que o bien son ineficaces o son relativa-		
	mente ineficaces para deprimir el punto de fluidez de los		
	combustibles parafínicos definidos.		
30	Un medio corriente de preparación del precursor		

414436 - 4



1 acrilato monómero consiste en hacer reaccionar (esterificar)
la mezcla de alcoholes con ácido acrílico en presencia de
un catalizador de esterificación como el ácido p-toluensul-
fónico y un inhibidor de la polimerización, v.g. hidroquino-
5 na, convenientemente en presencia de un agente que forme un
azeótropo para eliminar el subproducto agua, tal como ben-
ceno. La esterificación se realiza, por ejemplo, a una tem-
peratura comprendida aproximadamente entre 190 y 200°F
(88 y 93°C) y se prosigue hasta que la cantidad de subpro-
10 ducto agua separada como cabezas indica que la esterifica-
ción es esencialmente completa.

A continuación damos algunos ejemplos de las fraccio-
nes parafínicas pesadas de petróleo aquí consideradas:

Aceite combustible pesado residual

15 Las bases de aceites combustibles pesados residuales
que contienen parafinas aquí consideradas contienen un por-
centaje de componentes residuales en contraposición con los
componentes no residuales en los combustibles destilados.
Los componentes residuales de petróleo considerados tienen
20 normalmente un punto de fluidez de hasta 100°F (38°C) o más
y un contenido en parafina macrocristalina del orden de 4 a
35 % en peso. La cantidad de componentes residuales en las
composiciones combustibles de base aquí consideradas puede
variar entre amplios límites, v.g. hasta 100 % en volumen
25 pero normalmente está comprendida entre 25 y 75 % del volu-
men total del combustible. Los componentes residuales pueden
ser obtenidos como residuo en la destilación del petróleo
crudo a temperaturas comprendidas entre unos 400 y 1050°F
(204 y 566°C), ya sea a la presión atmosférica o a presión
30 reducida (v.g. entre unos 15 y 760 mm Hg) y pueden ser obte-

414436-4 MAY



1 nidos como residuos procedentes de los procesos de craqueo
término o catalítico. Como residuos, estos productos son
normalmente de un contenido parafínico tan alto, es decir
superior al 15 % en peso, que la adición del depresor del
5 punto de fluidez no resulta eficaz para reducir el punto de
fluidez de los mismos al nivel deseado. Por lo tanto, es
necesario cortar estas materias residuales parafínicas con
materias cortadoras de petróleo tales como un residuo de pe-
tróleo bajo en parafina (1-10 % en peso) o destilados de pe-
10 tróleo con un punto de ebullición entre unos 300 y 850°F
(149 y 454°C) tales como gas-oils y destilados instantáneos.
Estos cortadores (si se utilizan) se encuentran presentes
en cantidades suficientes para garantizar un contenido en
parafina macrocristalina en el producto final comprendido
15 entre 4 y 15 % en peso y preferiblemente entre 5 y 10 % en
peso. Los cortadores constituyen normalmente entre alrede-
dor de 25 y 75 % en volumen de la composición final.

Aceite lubricante residual

20 Las materias de base de aceite lubricante residual
de tipo parafínico aquí consideradas son aceites lubrican-
tes de petróleo con un punto de fluidez comprendido aproxi-
madamente entre 40 y 130°F (4 y 54°C) y una viscosidad cine-
mática entre unos 5 y 70 cs a 210°F (99°C) que contienen en-
tre alrededor de 4 y 15 % en peso de una parafina macrocrist-
25 talina. Los aceites lubricantes parafínicos se forman des-
tilando un petróleo crudo que contiene parafina macrocrist-
talina hasta una temperatura comprendida entre unos 400 y
650°F (204 y 343°C) a la presión atmosférica o a temperatu-
ras equivalentes a presión reducida, desasfaltando después
30 con disolvente (si contiene sustancias asfálticas) la frac-



414436⁴

1 ción de petróleo residual parafínico resultante y recuperan-
do la fracción de base de aceite lubricante residual parafi-
nico exento de sustancia asfáltica como producto resultante.
Gas-oil de vacío

5 Las materias de base de gas-oil de vacío de tipo pa-
rafínico consideradas aquí presentan un contenido en parafi-
na macrocristalina entre 0,5 y 10 % en peso, un punto de
fluidez entre aproximadamente 60 y 100°F (16 y 38°C), un
punto de ebullición atmosférico entre unos 600 y 1100°F
10 (316 y 593°C), una densidad API entre unos 20 y 30 y derivan
normalmente de la destilación de petróleos crudos ligeros
como los petróleos crudos ligeros de Arabia, a presiones
que oscilan entre 0,05 y 0,2 atmósferas.

Petróleo crudo

15 Puede emplearse como componentes de base una amplia
variedad de petróleos crudos que contienen parafina macro-
cristalina. Los depresores del punto de fluidez aquí consi-
derados son especialmente eficaces en los petróleos crudos
parafínicos con un punto de fluidez comprendido entre 50 y
20 125°F (10 y 52°C) y un contenido parafínico entre 4 y 15 %
en peso aproximadamente. Un ejemplo de este petróleo crudo
es el crudo norteafricano denominado crudo Amna, con un
contenido parafínico medio del orden del 14 % en peso y un
punto de fluidez medio de unos 70°F (21°C). Además, dentro
25 del término "petróleo crudo conteniendo parafina macrocrist-
talina" están incluídas las mezclas de petróleos crudos
donde uno o más de sus componentes pueden tener puntos de
fluidez y contenidos parafínicos fuera de los límites an-
tes definidos pero donde la mezcla resultante propiamente
30 dicha cumple las condiciones antes descritas de contenido



1 parafínico e intervalo de puntos de fluidez; por ejemplo,
un petróleo crudo ligero arábigo con un contenido parafí-
nico medio de 0,9 % en peso aproximadamente y un punto de flui-
dez medio de unos -30°F (-34°C), mezclado con un petróleo
5 crudo parafínico norteafricano (v.g. Nafoorax) con un pun-
to de fluidez medio de unos 85°F (29°C) y un contenido para-
fínico medio de unos 19 % en peso o mezclado con un petró-
leo crudo parafínico indonesio (v.g. Minas) con un punto
de fluidez medio de unos 110°F (43°C) y un contenido para-
10 fínico de alrededor del 25 % en peso, en cantidades de los
componentes ajustadas para formar un petróleo crudo parafí-
nico resultante con un punto de fluidez entre unos 50 y
 125°F (10 y 52°C) y un contenido parafínico entre 4 y 15 %
en peso aproximadamente. Cuando los contenidos parafínicos
15 en la base de petróleo crudo son sustancialmente superiores
al 15 % en peso, la abundancia de parafina impide que el
poli(acrilato de n-alquilo) funcione adecuadamente y cuando
el contenido parafínico es sustancialmente inferior al 4 %
en peso, la cantidad de parafina presente es insuficiente
20 para que el poli(acrilato de n-alquilo) actúe produciendo
un cambio sustancial en el punto de fluidez.

La concentración a la cual se incorporan los poli-
acrilatos a la base de la fracción pesada de petróleo varía
entre amplios límites ya que depende de la naturaleza y de
25 la calidad de la fracción de base y del grado de depresión
del punto de fluidez requerido. El efecto de depresión del
punto de fluidez se pone en evidencia algunas veces en pro-
porciones tan pequeñas como el 0,01 % en peso y habitual-
mente son suficientes cantidades de hasta el 3 % en peso.
Normalmente, las fracciones de base parafínicas contienen
30

414436



1 entre alrededor de 0,04 y 0,5 % en peso de poliacrilatos.
Para facilitar la mezcla del poliacrilato con la base de pe-
tróleo, el poliacrilato puede ser diluido con un disolvente
5 como gas-oil ligero de una viscosidad cinemática (cs) com-
prendida aproximadamente entre 2 y 4 a 100°F (38°C) para
formar un concentrado de aceite lubricante que contiene apro-
ximadamente entre 10 y 50 % en peso de poliacrilato.

10 En la formulación de las composiciones de fracciones
de base de petróleo parafínicas de la invención, es esen-
cial que el poliacrilato depresor del punto de fluidez sea
introducido en la fracción de base a una temperatura supe-
rior al punto de disolución del componente parafina macro-
cristalina. Habitualmente, es necesaria una temperatura de
15 unos 200°F (93°C) o más. Si el poliacrilato se pone en con-
tacto con el componente parafínico a una temperatura consi-
derablemente inferior al punto de disolución de una parte
sustancial de la parafina, el efecto depresor del punto de
fluidez proporcionado por el poliacrilato es pequeño o nulo.

20 En la formulación de las composiciones de la inven-
ción, si se emplea un cortador no parafínico, el poliacri-
lato se mezcla primero preferiblemente con el cortador, con-
venientemente a temperatura elevada, por ejemplo entre unos
100 y 150°F (38 y 66°C) y la mezcla de poliacrilato-destila-
do se mezcla a su vez con el componente base de petróleo
25 conteniendo parafina a una temperatura superior al punto de
disolución del componente parafínico, v.g. 200°F (93°C).
Alternativamente, el poli(acrilato de alquilo) puede ser
mezclado con la fracción de petróleo parafínico completa a
una temperatura superior al punto de disolución del compo-
30 nente parafínico, seguido de la adición del cortador.

414436



1 Los siguientes ejemplos ilustran mejor el producto y la composición del invento, pero no deben considerarse como limitativos del mismo.

EJEMPLO 1

5 Este ejemplo ilustra la manufactura de los depresores del punto de fluidez constituidos por poli(acrilato de n-alquilo).

Síntesis del precursor monomérico

10 Se preparan los acrilatos de alquilo monoméricos de tres alcoholes. Los alcoholes A y B se encuentran dentro de los límites de la invención y el alcohol C se incluye con fines comparativos. Estos alcoholes presentan las siguientes composiciones:

	<u>Alcohol A</u>	<u>Alcohol B</u>	<u>Alcohol C</u>	
15	<u>Propiedades típicas</u>			
	Distribución aproximada de homólogos sobre 100 % de alcohol, % en peso			
	C ₁₈	5	0	6
	C ₂₀	39	12	26
	C ₂₂	27	47	21
20	C ₂₄	14	21	17
	C ₂₆	7	10	12
	C ₂₈	3	5	8
	C ₃₀ (+)	5	5	5
	C ₃₂ (+)	-	-	5
25	Contenido en alcohol, % en peso	70	60	67*
	Índice de hidroxilo	123	90	92
	Índice de hidroxilo sobre 100 % de alcohol	176	90	137
	Índice de saponificación	3	6	10 máx.
30	Índice de yodo	12	13	15 máx.

414436



1	<u>Propiedades típicas</u>	<u>Alcohol A</u>	<u>Alcohol B</u>	<u>Alcohol C</u>
	Carbonilo, % (como C=O)	0,2	0,3	0,1
	Intervalo de fusión, °F (°C)	113-135 (45-57,2)	113-136 (45-57,6)	113-122 (45-50)
5	Color, Gardner	12	18	400-600

* Aproximadamente 33 % normal, 34 % ramificado.

Los materiales de carga en el proceso de obtención del monómero son los siguientes:

	<u>Material</u>	<u>Peso, g</u>	<u>Moles</u>
10	Hidroquinona	2	0,02
	Acido p-toluensulfónico	5,6	0,036
	Alcohol A (Operación 1)	952	2
	Alcohol B (Operación 2)	1245	2
15	Alcohol C (Operación 3)	1220	2
	Acido acrílico glacial	144	2
	Benceno	536	-

Toda la carga citada, excepto el ácido acrílico, se funde bajo nitrógeno a unos 60°C (140°F). Después se añade el ácido acrílico con agitación y la mezcla se lleva a reflujo, con una temperatura del calderín de unos 90°C (194°F). Se introduce nitrógeno debajo de la superficie de la mezcla de reacción líquida a un caudal comprendido entre unos 40 y 45 ml/minuto mientras el agua de reacción es eliminada formando un azeótropo a una relación de reflujo de 4 ml/minuto. Se separa en 12 horas alrededor del 96 % de la cantidad teórica de agua y la totalidad del agua se separa en 21 horas. El benceno se separa destilando el producto a 15 mm Hg de presión, a una temperatura del calderín de unos 160°C (320°F).

30

414436



1 Los valores físicos para los productos monoméricos son los siguientes:

	<u>Datos físicos para el monómero</u>	<u>Monoacri lato A</u>	<u>Monoacri lato B</u>	<u>Monoacri lato C</u>
5	Índice de saponificación	115	95	88
	Índice de neutralización	1,3	1,1	1,05
	Índice de hidroxilo	8	14	10
	Peso específico 150°F / 60°F (66°C / 16°C)	0,8316	0,8310	0,8215
10	Índice de refracción	1,4450	1,4465	1,4461
	Viscosidad cinemática, cs			
	150°F (66°C)	7,39	8,84	8,57
	210°F (99°C)	3,90	4,50	4,48
15	Residuo de diálisis, %	3	3	3
	Punto de fusión, °C	36	38	37

Síntesis del polímero

20 Los monómeros antes producidos se someten a polimerización para formar sus respectivos depresores del punto de fluidez poli(acrilato de n-alquilo). El procedimiento empleado fue el siguiente:

25 En tres operaciones distintas se calentaron 200 g de monómero a 85°C (185°F) durante un periodo de 20 minutos, bajo atmósfera de nitrógeno prepurificado introducido en el sistema de reacción a un caudal de 120 ml/minuto. Después se redujo el caudal de nitrógeno a 40 ml/minuto y se añadieron 4 g de azo-bis-isobutironitrilo. La mezcla de reacción se agitó y se tomaron lecturas del índice de refracción de la mezcla a intervalos de media hora, prosiguiendo la reacción hasta índice de refracción constante, es decir

30

414436



1 ± 3 unidades en el cuarto decimal. El tiempo de reacción total fue de unas 3 horas.

El producto se enfrió y analizó y los poliacrilatos resultantes dieron el siguiente análisis:

5	Datos físicos (valores medios)	Poliacrilato A	Poliacrilato B	Poliacrilato C
	IR a 54°C	1,4545	1,4540	1,4540
	Peso específico, 150°F/60°F (66°C/16°C)	0,8580	0,8495	0,8408
	Punto de fusión, °C	47	48	39
10	Viscosidad cinemática, cs			
	150°F (66°C)	196	115	126,9
	210°F (99°C)	81	49	55,3
	Residuo de diálisis, %	55	48	42,7
	Peso molecular del residuo	23.000	20.000	29.000

15

Concentrado de poliacrilato-aceite

Los productos de poliacrilato resultantes se diluyen con un aceite hidrocarbonado ligero con un punto de fluidez de unos 0°F (-18°C) y una viscosidad cinemática a 100°F (38°C) de 3 aproximadamente, para formar una solución concentrada al 25 % en peso del poliacrilato.

20

Los ensayos típicos sobre el concentrado conteniendo 25 % en peso de poliacrilato son los siguientes:

25	Ensayo físico	Concentrado de poliacrilato A	Concentrado de poliacrilato B	Concentrado de poliacrilato C
	Punto de fluidez, °F (°C)	75 (23,9)	75 (23,9)	75 (23,9)
	Viscosidad cinemática, cs			
	100°F (38°C)	10,53	11,92	11,5
	210°F (99°C)	3,38	3,85	3,8
30	Densidad, °API	28,5	29,7	29,0

414436



1

EJEMPLO 2

5

Este ejemplo ilustra el efecto depresor del punto de fluidez en aceites combustibles residuales de ejemplos representativos de los poliacrilatos de la invención (A y B) y del poliacrilato C comparativo.

10

El aceite combustible empleado es un aceite combustible residual parafínico pesado constituido por 50 % en volumen de un residuo de vacío de petróleo conteniendo parafina macrocristalina y 50 % en volumen de un gas-oil hidrotratado no parafínico con un punto de ebullición comprendido aproximadamente entre 400 y 652°F (204 y 344°C), una densidad API de 35,3 y un punto de fluidez de unos -5°F (-20°C). La composición combustible de base resultante tiene las siguientes propiedades:

15

<u>Ensayos físicos</u>	<u>Resultados</u>
Punto de fluidez, °F (°C)	85 (29,4)
Contenido parafínico, % en peso	12,7
Viscosidad SUS a 150°F (66°C)	70,2
Densidad °API	24,1
% en peso de azufre	0,18

20

En la preparación de las composiciones de combustible residual conteniendo poliacrilato se empleó el siguiente procedimiento.

25

El componente petróleo residual de vacío se calienta a 200°F (93°C) con agitación durante media hora, durante cuyo tiempo se añaden los poliacrilatos preparados en el Ejemplo 1. Posteriormente el gas-oil hidrotratado se combina con la mezcla a 150°F (66°C), seguido de agitación a 155°F (68°C) durante media hora más. La eficacia de los tres poliacrilatos (PAA) (A y B representativos, C comparativo) pro-

30

414436-4



1 ducidos en el Ejemplo 1 para deprimir el punto de fluidez del combustible residual parafínico se encuentra en la siguiente tabla:

5	PAA, % en peso en el combustible	Punto de fluidez, °F (°C)		
		Poliacrilato A	Poliacrilato B	Poliacrilato C
	0,07	25 (-3,9)	30 (-1,1)	80 (26,7)
	0,06	25 (-3,9)	50 (10,0)	80 (26,7)
	0,05	35 (1,7)	50 (10,0)	70 (21,1)
10	0,04	55 (12,8)	70 (21,1)	80 (26,7)
	0,03	70 (21,1)	70 (21,1)	75 (23,8)
	0,02	85 (29,4)	85 (29,4)	85 (29,4)
	0,01	85 (29,4)	85 (29,4)	80 (26,7)
	0	85 (29,4)	85 (29,4)	85 (29,4)

15

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la importancia crítica de introducir el poliacrilato depresor del punto de fluidez a una temperatura superior al punto de disolución del componente parafínico del combustible de base.

20

El combustible de base residual parafínico (CB) es el descrito en el Ejemplo 2 y el poliacrilato (PAA) es el poliacrilato A preparado en el Ejemplo 1. Se realizan dos operaciones de mezcla. La Operación 1 es representativa de la invención y la Operación 2 es una técnica de mezclado comparativa.

25

Al mezclar el poli(acrilato de n-alquilo) con el combustible residual en la Operación 1 representativa, el poliacrilato A se mezcla con el combustible de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejemplo 2, es decir introduciendo el poliacrilato en el residuo de vacío que contiene para-

30

414436



1 fina a 200°F (93°C), seguido de adición del componente gas-oil del combustible residual a 150°F (66°C) y seguido después de agitación de la mezcla resultante a 135°F (57°C).

5 En la Operación 2 comparativa, el poliacrilato A se introduce en la fracción de gas-oil a 200°F (93°C) y después el componente residual de vacío conteniendo parafina se combina con la mezcla resultante a 150°F (66°C), que es una temperatura sustancialmente inferior a la temperatura de disolución del ingrediente parafínico. La mezcla se agita a 135°F (57°C). A continuación incluimos los datos y los resultados del ensayo:

Descripción	Punto de fluidez, °F (°C)
Combustible de base (CB)	85 (29,4)
CB + 0,1 % en peso PAA (Operación 1)	30 (-1,1)
CB + 0,1 % en peso PAA (Operación 2)	80 (26,7)

EJEMPLO 4

20 Este ejemplo ilustra la selectividad del poliacrilato (PAA) respecto a la fracción de base de petróleo para ser un eficaz depresor del punto de fluidez y también la importancia de mezclar el poliacrilato con el combustible residual por encima del punto de disolución del componente parafina macrocristalina.

25 Se ensayaron tres composiciones de combustible de base para determinar el efecto depresor del punto de fluidez del poliacrilato A preparado en el Ejemplo 1. El primer combustible ensayado se designa por CB-4 que es un residuo de petróleo 650+°F (343+°C) (presión atmosférica) de un petróleo crudo norteafricano. Este residuo tiene un contenido pa-

30

414436



1 rafínico del 16,8 % en peso. El combustible de base ensa-
 yado a continuación es designado por CB-6, y es un residuo
 650+°F (343+°C) (presión atmosférica) de un petróleo crudo
 arábigo con un contenido en parafina macrocristalina del
 5 2 % en peso aproximadamente. La tercera mezcla ensayada es
 una mezcla al 60/40 en volumen de CB-4 y CB-6 que son las
 bases de aceite combustible pesado residual parafínico con-
 sideradas aquí con un contenido parafínico de 13 % en peso
 y una viscosidad SUS a 150°F (66°C) de 590. Las composicio-
 nes de combustible de base 60 CB-4/40 CB-6 se encuentran
 10 dentro de los límites de la invención. Los combustibles
 CB-4 y CB-6 están individualmente fuera de dichos límites.
 Los datos y resultados de los ensayos se encuentran a con-
 tinuación:

Mezcla	Punto de fluidez, °F (°C)
CB-4	100 (37,8)
CB-6	25 (-3,9)
CB-4 60 % volumen/CB-6	85 (29,4)
CB-4 + 0,1 % en peso PAA	95 (35,0)
20 CB-6 + 0,1 % en peso PAA	25 (-3,9) (a)
CB-4 60 % en volumen/CB-6 40 % en volumen + 0,1 PAA	65 (18,3) (a)
CB-4 60 % en volumen/CB-6 40 % en volumen + 0,1 PAA	85 (29,4) (b)
(a) Temperatura de mezcla de PAA: 200°F (93°C), superior al 25 punto de disolución de la parafina	
(b) Temperatura de mezcla de PAA: 125°F (52°C), inferior al punto de disolución de la parafina.	

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la ineficacia de otros materia-
 les poliméricos análogos para deprimir el punto de fluidez
 30

414436-4



1 de un combustible de petróleo residual parafínico.

El combustible de base (CB) es el descrito en el Ejemplo 2. Los depresores del punto de fluidez ensayados son el poliacrilato A y el poliacrilato B preparados en el Ejemplo 1. Además, se empleó un depresor del punto de fluidez comparativo, designado por polimetacrilato D. Este último es un copolímero de metacrilato de laurilo y octadecilo copolimerizado en una relación ponderal de 4:1 y con una viscosidad intrínseca en benceno a 77°F (25°C) de 0,58 aproximadamente. Los datos y los resultados de los ensayos se encuentran a continuación:

Descripción	Punto de fluidez, °F (°C) (a)
CB	85 (29,4)
CB + 0,1 % en peso de polimetacrilato D	85 (29,4)
CB + 0,07 % en peso de poliacrilato A	25 (-3,9)
CB + 0,07 % en peso de poliacrilato B	30 (-1,1)

(a) Mezcla del depresor a 200°F (93°C).

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra las composiciones de la invención, el notable efecto depresor del punto de fluidez de los poliacrilatos aquí considerados en gas-oils de vacío y la ineficacia de los materiales poliméricos comparativos análogos.

Se emplearon dos materias de base de gas-oil de vacío conteniendo parafina macrocristalina. Procedían de petróleos crudos arábigos ligeros y fueron recuperadas bajo una presión de vacío de 0,1 atmósferas aproximadamente, en un intervalo de temperaturas de 400 a 800°F (204 a 427°C).

414436



1 Uno de los gas-oils no fue desulfurado y recibió el nombre de VGO. El otro gas-oil fue desulfurado y se designó por DVGO. Las propiedades de los gas-oils de vacío VGO y DVGO están descritas específicamente a continuación:

5

<u>Propiedades</u>	<u>VGO</u>	<u>DVGO</u>
Viscosidad cinemática, cs, 210°F (99°C)	11,44	-
Viscosidad cinemática, cs, 100°F (38°C)	-	21,68
Punto de ebullición atmosférico, °F (°C)	650-1000 (343-538)	650-1000 (343-538)
10 Parafina macrocristalina, % en peso	4,25	2,81
Azufre, % en peso	2,55	0,22
Punto de inflamación, °F (°C)	-	370 (188)

15 Los poliacrilatos A y B del Ejemplo 1 se añadieron a los materiales de base VGO y DVGO antes descritos y la mezcla de los mismos y se midieron los puntos de fluidez. La preparación de las composiciones se realizó agitando la mezcla de depresores del punto de fluidez y materiales de base durante media hora aproximadamente a unos 200°F (93°C).

20 Los datos y resultados de los ensayos se encuentran a continuación en las siguientes tablas e indican que el depresor comparativo del punto de fluidez, polimetacrilato D, prácticamente no ejerce ningún efecto sobre el punto de fluidez del aceite de base mientras que los poliacrilatos aquí definidos son muy eficaces para reducir dicho punto de fluidez.

25

30

414436-4



1

TABLA I

Puntos de fluidez de gas-oils de vacío con o sin adición de depresor del punto de fluidez

5

<u>Tiempo de almacenamiento, meses, temperatura ambiente</u>	<u>Puntos de fluidez, °F (°C)</u>	
	<u>0</u>	<u>1</u>

Mezcla

VGO 80 (26,7) 105 (40,6)

+ 0,05 % en peso de poliacrilato A 55 (12,8) 50 (10,0)

10

+ 0,10 % en peso de poliacrilato A 50 (10,0) 50 (10,0)

DVGO 85 (29,4) 90 (32,2)

+ 0,10 % en peso de poliacrilato A 50 (10,0) 50 (10,0)

+ 0,10 % en peso de poliacrilato B 50 (10,0) 55 (12,8)

15

+ 0,10 % en peso de polimetacrilato D 85 (29,4) 90 (32,2)

EJEMPLO 7

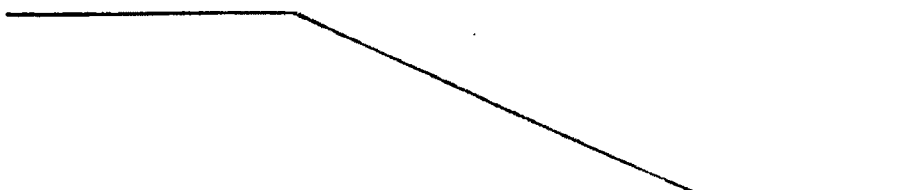
Este ejemplo ilustra la importancia de introducir el poliacrilato a una temperatura superior al punto de disolución de la parafina en el gas-oil de vacío de base.

20

Se emplearon el poliacrilato A (PAA), descrito en el Ejemplo 1, y materia de base VGO, descrita en el Ejemplo 6. En la Operación 1, el depresor del punto de fluidez se mezcló con la materia de base a 200°F (93°C) y en la Operación 2 se mezcló con dicha materia a 90°F (32°C). Los datos y los resultados de los ensayos se encuentran a continuación:

25

30



414436



1

TABLA I

<u>Descripción</u>	<u>Punto de fluidez, °F (°C)</u>
VGO	80 (26,7)
VGO + 0,05 % en peso de PAA (Operación 1)	55 (12,8)
VGO + 0,05 % en peso de PAA (Operación 2)	75-80 (23,9-26,7)

5

EJEMPLO 8

10

Este ejemplo ilustra la eficacia del poli(acrilato de n-alquilo) interpolimérico para deprimir el punto de fluidez del petróleo crudo conteniendo parafina macrocristalina.

15

Los petróleos crudos parafínicos empleados fueron petróleo crudo X, un crudo norteafricano con un punto de fluidez medio de unos 70°F (21°C) y un contenido en parafina macrocristalina del 14 % en peso aproximadamente y petróleo crudo Y, un crudo arábigo ligero con un contenido parafínico medio de 0,9 % en peso aproximadamente y un punto de fluidez de unos -30°F (-34°C).

20

El depresor del punto de fluidez empleado fue poli-acrilato A (PAA) descrito en el Ejemplo 1.

25

El poliacrilato se agita en la materia de base de petróleo crudo a temperaturas de 125 y 150°F (52 y 66°C) durante un periodo de 1 hora. Las composiciones resultantes se analizan para determinar la reducción del punto de fluidez y de resistencia a la congelación.

30

El ensayo de resistencia a la congelación consiste en colocar una muestra experimental en una caja fría durante la noche a 35-37°F (1,7-2,8°C), clasificando visualmente la fluidez de la muestra al final de este periodo. La clasificación es de 1 a 10. Una clasificación de 1 (la mejor)

414436



1 representa el estado líquido y una clasificación de 10
 (la peor) representa el estado sólido. Una clasificación
 de 1 a 3 indica consistencias líquidas variables y de 4 a 9
 indica consistencias plásticas variables. Los datos y los
 5 resultados del ensayo se encuentran a continuación en la
 siguiente Tabla I.

TABLA I

Evaluación del poliacrilato A (PAA) en crudo parafínico y
 mezclas de crudos parafínicos

10	<u>Ensayo¹</u>	<u>Punto de flui dez, °F (°C)</u>	<u>Ensayo de resis tencia a la con gelación²</u>
	Petróleo crudo X ³	75 (23,9)	10
	X + 0,025 % en peso de PAA ^{3,6}	70 (21,1)	4
	X + 0,075 % en peso de PAA ^{3,6}	50 (10,0)	4
15	X + 0,025 % en peso de PAA ^{4,6}	75 (23,9)	10
	X + 0,075 % en peso de PAA ^{4,6}	45 (7,2)	2
	Petróleos crudos X + Y ⁵	60 (15,6)	10
	Anterior + 0,025 % en peso de PAA ^{5,6}	60 (15,6)	10
20	Anterior + 0,075 % en peso de PAA ^{5,6}	50 (10,0)	4

1) Ensayo sobre muestra mantenida a la temperatura ambiente durante 2 semanas.

2) Muestra experimental en la caja fría durante la noche a 35-37°F (1,7-2,8°C).

3) Mezclado a 150°F (66°C) - 1 hora.

25 4) Mezclado a 125°F (52°C) - 1 hora.

5) Relación volumétrica 80/20, mezclado a 125°F (52°C) - 1 hora

6) PAA agregado como solución al 10 % en peso en gasolina.

30

414436-4



1

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la importancia crítica de introducir el poliacrilato depresor del punto de fluidez a una temperatura superior al punto de disolución del componente parafina macrocristalina en el petróleo crudo de base.

5

El petróleo crudo parafínico es el descrito en el Ejemplo 8 y el poliacrilato es el poliacrilato A preparado en el Ejemplo 1. También se emplea un depresor polimérico comparativo del punto de fluidez denominado polimetacrilato D, que es el copolímero de metacrilato de dodecilo y metacrilato de octadecilo que han reaccionado en una relación ponderal de 4:1, teniendo el producto copolimérico una viscosidad intrínseca de 0,58 en benceno a 77°F (25°C).

10

En la mezcla del poliacrilato y el petróleo crudo en la Operación 1 (más abajo), se combinan 0,075 % en peso de poliacrilato A con petróleo crudo X a 80°F (27°C). En la Operación 3, (más abajo), se combinan 0,075 % en peso de polimetacrilato D con petróleo crudo X a 150°F (66°C). Los datos y los resultados de los ensayos se encuentran a continuación:

15

20

<u>Descripción</u>	<u>Punto de fluidez, °F (°C)</u>
Petróleo crudo X	75 (23,9)
Operación 1 (X + A a 150°F, 66°C)	50 (10,0)
Operación 2 (X + A a 80°F, 27°C)	75 (23,9)
Operación 3 (X + D a 150°F, 66°C)	75 (23,9)

25

EJEMPLO 10

Este ejemplo ilustra composiciones de aceite lubricante residual de la invención, el notable efecto depresor del punto de fluidez de los poliacrilatos aquí considerados

30

414430



1 y la ineficacia de materiales poliméricos comparativos análogos.

Se emplearon cuatro materias de base de aceite lubricante residual conteniendo parafina macrocristalina. Fueron las siguientes:

Materias de base lubricantes parafínicas

Descripción	Lubricante W	Lubricante X	Lubricante Y	Lubricante Z
Origen del petróleo parafínico	Norte de Texas	Norte de Texas	Oeste y Norte de Texas	Louisiana del Sur
Procesos sobre el crudo para dar la materia lubricante residual	*Destilación, de sasfaltado	*Destilación, de sasfaltado	*Destilación, de sasfaltado	*Destilación
Viscosidad cinemática a 210°F (99°C), cs	38	33,2	58	8,95
Punto de fluidez, °F (°C)	110(43,3)	105(40,6)	95(35,0)	65(18,3)
Contenido parafínico, % en peso	8,5	7,3	13 (est.)	4,1

* Destilación equivalente a destilar a 650°F (343°C) a 1 atmósfera.

El poliacrilato A del Ejemplo 1 y del polimetacrilato D comparativo se agregaron a las materias de base de aceite lubricante parafínico antes descritas y a mezclas de las mismas, midiendo después los puntos de fluidez. La preparación de las composiciones se realizó agitando los depósitos del punto de fluidez y las materias de base durante media hora aproximadamente, a unos 200°F (93°C).

Los datos y los resultados de los ensayos se encuentran a continuación en las siguientes Tablas e indican que

414436-4



1 los depresores comparativos del punto de fluidez práctica-
 mente no ejercen ningún efecto sobre el punto de fluidez del
 aceite de base mientras que los poliacrilatos aquí conside-
 5 rados son muy eficaces para reducir dicho punto de fluidez.

TABLA I

Puntos de fluidez de materias lubricantes parafínicas con
y sin adición de depresor del punto de fluidez

Tiempo de almacenamiento, meses, temperatura ambiente	Punto de fluidez, °F (°C)	
	0	1

Mezcla

10	Lubricante W	110 (43,3)	100 (43,3)
	+ 0,05 % en peso poliacrilato A	50 (10,0)	55 (12,8)
	+ 0,10 % en peso poliacrilato A	50 (10,0)	40 (4,4)
	+ 0,15 % en peso poliacrilato A	45 (7,2)	40 (4,4)
	+ 1,0 % en peso polimetacrilato D	115 (46,1)	-
15	+ 2,0 % en peso polimetacrilato D	115 (46,1)	-
	Lubricante X	105 (40,6)	100 (43,3)
	+ 0,05 % en peso poliacrilato A	60 (15,6)	65 (18,3)
	+ 0,10 % en peso poliacrilato A	45 (7,2)	45 (7,2)
	+ 0,15 % en peso poliacrilato A	45 (7,2)	45 (7,2)
20	+ 1,0 % en peso polimetacrilato D	115 (46,1)	-
	+ 2,0 % en peso polimetacrilato D	115 (46,1)	-
	Lubricante Z	65 (18,3)	-
	+ 0,05 % en peso poliacrilato A	25 (-3,9)	45 (7,2)
	+ 0,10 % en peso poliacrilato A	30 (-1,1)	35 (1,7)
25	+ 0,15 % en peso poliacrilato A	30 (-1,1)	40 (4,4)

414436⁴



TABLA II

Puntos de fluidez de mezclas de materias lubricantes parafí-
nicas con y sin adición de depresor del punto de fluidez

Tiempo de almacenamiento, me- ses, temperatura ambiente	Punto de fluidez, °F (°C)		
	0	1	3

Mezcla

70 % volumen lubricante Y + 30 % volumen lubricante X	115 (46,1)	-	90 (32,2)
Anterior + 0,12 % en peso poliacrilato A	45 (7,2)	-	55 (12,8)
50 % volumen lubricante W + 50 % volumen lubricante X	95 (35,0)	120 (48,9)	-
Anterior + 0,1 % en peso poliacrilato A	50 (10,0)	55 (12,8)	-
50 % volumen lubricante W + 50 % volumen lubricante Z	55 (12,8)	75 (23,9)	-
Anterior + 0,1 % volumen poliacrilato A	50 (10,0)	30 (-1,1)	-
50 % volumen lubricante X + 50 % volumen lubricante Z	75 (23,9)	80 (26,7)	-
Anterior + 0,1 % en peso poliacrilato A	40 (4,4)	40 (4,4)	-

EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra la importancia de introducir el poliacrilato a una temperatura superior a la de disolución de la parafina en el aceite lubricante de base.

La materia de base de aceite lubricante residual empleada es el lubricante W descrito en el Ejemplo 10 y el depresor del punto de fluidez utilizado es el poliacrilato A (PAA) descrito en el Ejemplo 1. En la Operación 1, el depresor del punto de fluidez se mezcla con la materia de base a 200°F (93°C) y en la Operación 2 se mezcla con dicha materia a 120°F (49°C). Los datos y los resultados del ensayo se encuentran a continuación:

414436



1	<u>Descripción</u>	<u>Punto de fluidez, °F (°C)</u>
	Lubricante W	110 (43,3)
	Lubricante W + 0,05 % en peso PAA (Operación 1)	50 (10,0)
5	Lubricante W + 0,05 % en peso PAA (Operación 2)	105 (40,6)

En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1.- Un método de reducción del punto de fluidez de una fracción pesada de petróleo que contiene parafina, con un punto de fluidez inicial entre 40° y 130° F (4 y 55° C) y conteniendo entre 4 y 15% en peso de parafina macrocristalina, cuyo método está caracterizado porque dicha fracción se somete a calentamiento a una temperatura por encima del punto

15 de solución de dicha parafina macrocristalina y dicha fracción calentada; se mezcla con una cantidad depresora del punto de fluidez de un poli(acrilato de n-alquilo) interpolimérico, con un peso molecular entre 3000 y 100,000 aproximadamente, cuyos grupos n-alquilo contienen como mínimo 18 átomos

20 de carbono y por lo menos el 70% en peso de dichos grupos n-alquilo contienen de 20 a 24 átomos de carbono, comprendiendo aproximadamente de 2 a 65% en peso de alquilo C₂₀, de 18 a 65% en peso de alquilo C₂₂ y de 8 a 35% en peso de alquilo C₂₄.

25 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha fracción comprende un aceite combustible residual que contiene aproximadamente entre 25 y 75 % en volumen de un residuo de petróleo con un contenido en parafina macrocristalina entre 15 y 35% en peso aproximadamente y de

30 25 a 75 % en volumen aproximadamente de un residuo de petró-



414436

1 leo con un contenido en parafina macrocristalina entre 1 y 10 % aproximadamente o un destilado de petróleo que no contiene parafina y tiene un punto de ebullición entre 300 y 850°F (149 y 455°C).

5 3.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha fracción es un aceite lubricante residual exento de asfalto, con una viscosidad cinemática a 210°F (99°C) comprendida aproximadamente entre 5 y 70 cs, un petróleo crudo o un gas-oil de vacío.

10 4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha cantidad depresora del punto de fluidez está comprendida entre 0,01 y 3 % en peso aproximadamente.

15 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fracción de petróleo citada se mezcla con dicho poli(acrilato de n-alquilo) a una temperatura superior al punto de disolución de la parafina macrocristalina.

20 6. Un método según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho poli(acrilato de n-alquilo) se emplea en forma de concentrado que comprende entre 10 y 50 % en peso del poli(acrilato de n-alquilo) citado.

25 7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho punto de solución se encuentra por encima de los 200°F (93,33°C).

30 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fracción de petróleo pesada es una mezcla de un componente básico de petróleo pesado que contiene más del 15% en peso de parafina y un cortador que comprende un residuo o destilado de petróleo



414436

1 con un contenido de parafina del 1 al 10% en peso y un punto
de ebullición entre los 300 y 350°F (149 y 177°C).

5 9. Un método según la reivindicación 8, caracteri-
zado porque el poliacrilato se mezcla con el cortador, y la
mezcla resultante se mezcla con dicho componente básico de
petróleo pesado a la temperatura mencionada por encima del
punto de solución de dicha parafina.

10 10. Un método según la reivindicación 8, carac-
terizado porque el poliacrilato se mezcla con el componente
básico de petróleo pesado a la temperatura por encima del
punto de solución y la mezcla resultante se mezcla con el
cortador.

15 11. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO DE REDUCCION DEL PUNTO DE FLUIDEZ DE UNA FRACCION
PESADA DE PETROLEO QUE CONTIENE PARAFINA.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta páginas
mecanografiadas.

Madrid, 4 Mayo 1.973
BERNARDO UNGRIA
P.F.

25

30