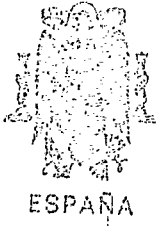


MINISTERIO DE INDUSTRIA
RENTAS DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

432156

ES	11	21	22	10
NUMERO				A1
432.156				
FECHA DE PRESENTACION				
21-11-1974				

A1 432156 770301 C07B 3/000

PATENTE DE INVENCION

60) INICIALES: 61) NUMERO 441.093			62) FECHA 11-2-1974			63) PAIS ESTADOS UNIDOS		
64) FECHA DE PUBLICIDAD			65) CLASIFICACION INTERNACIONAL C10C			66) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
67) TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA BREA LIGANTE:								
68) SOLICITANTE (S) WIECO CHEMICAL CORPORATION								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 277 Park Avenue, NEW YORK, New York 10017 -- ESTADOS UNIDOS								
69) INVENTOR (S) Marc Michael Seinfeld y George Alexander Shedyak, ambos de nacionalidad estadounidense.								
70) TITULAR (S)								
71) REPRESENTANTE BERNARDO UNGRUA GOIBURU								

BAD ORIGINAL

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de fabri-
cación de una breca ligante y al producto preparado por este
procedimiento, donde se oxida un material de alimentación de
petróleo aromático pesado a una temperatura comprendida apro-
5 ximadamente entre 680 y 750°F (360 y 399°C), preferiblemente
en presencia de una cantidad del material de alimentación
previamente oxidado, haciendo pasar una fuente de oxígeno a
través de la mezcla a un caudal de hasta 0,2 pies³ (5,6 l.)
de oxígeno/minuto/barril.

10 En el pasado, las breas ligantes oxidadas a partir de
materiales de alimentación de petróleo se preparaban por oxi-
dación del material de alimentación, habitualmente en un pro-
ceso continuo, a un gran caudal de oxígeno, combinado con
temperaturas inferiores o superiores a las del procedimiento
15 de esta invención. El gran caudal de oxígeno representa un
riesgo debido al peligro de incendio y explosión por acumula-
ción de oxígeno sin reaccionar, especialmente a altas tempe-
raturas, es decir superiores a unos 750°F (399°C) y a tempe-
raturas más bajas, es decir inferiores a unos 680°F (360°C),
20 los productos oxidados resultantes no son aceptables para
uso como breas ligantes incluso cuando se utiliza el presen-
te caudal de oxígeno debido a sus puntos de ablandamiento
inherentemente altos o a su bajo contenido en carbono Conrad-
son o a ambos motivos.

25 Se encuentran ejemplos de los procedimientos de la téc-
nica anterior en la patente estadounidense 3.350.295 presen-
tada el 31 de Octubre de 1967 de Hamner y colaboradores, que
describe un procedimiento de oxidación de materiales de ali-
mentación del petróleo modificados (desalquilados) a tempera-
30 turas de unos 200-650°F (93-360°C). La patente estadouniden-

1 se 3.510.328, concedida a Crean el 5 de Mayo de 1970, cubre
un intervalo de temperatura para la oxidación de los materia-
les de alimentación de petróleo de "alrededor de 850°F (454°C)
hasta alrededor de 1000°F (538°C)". La patente estadounidense
5 3.707.388, concedida a Kinnaird el 26 de Diciembre de 1972,
describe un procedimiento donde se hacen pasar alrededor de
0,4 a 2,7 pies³ (11,3 a 7,64 l) de oxígeno/minuto/barril para
oxidar una brea de petróleo. En la patente estadounidense
3.725.240, concedida a Baum el 3 de Abril de 1973, se descri-
10 be un procedimiento en el que se emplean alrededor de 6 a 30
pies³ (169 a 849 l) de aire/minuto/barril durante la oxidación
de una fracción de petróleo. Estas patentes se incorporan
aquí a título de referencia.

15 En ninguna parte de la técnica anterior se encuentra
ninguna enseñanza sobre el presente procedimiento, seguro,
sencillo y eficiente, donde la oxidación discontinua de un ma-
terial de alimentación de petróleo aromático se realiza prefe-
riblemente mezclando el material de alimentación de petróleo
con un residuo de un material de alimentación de petróleo pre-
20 vviamente oxidado, donde la oxidación se lleva a cabo a una tem-
peratura comprendida entre 680 y 750°F (360 y 399°C), a la
presión atmosférica y con un caudal de oxígeno de hasta 0,2
pies³ (5,6 l)/minuto/barril. Constituye una importante venta-
ja de este procedimiento el que se presta a la utilización
25 de temperaturas relativamente bajas para un caudal de oxígeno
seguro y el que da lugar a altos rendimientos de útil brea de
petróleo ligante, oxidada, como se describirá con más detalle
en lo que sigue.

30 De acuerdo con esta invención, preferiblemente se mez-
cla primero un material de alimentación de petróleo aromático

1 con un material de alimentación previamente oxidado, de preferencia habiendo sido oxidado el material de alimentación oxidado por el procedimiento aquí descrito y la carga mixta de material de alimentación y material de alimentación oxidado es polimerizada empleando una fuente de oxígeno que se hace 5 pasar a través de la mezcla a un caudal de unos 0,01-0,2 pies (0,28-5,6 l) de oxígeno/minuto/barril, a una temperatura comprendida entre 680 y 750°F (360 y 399°C) aproximadamente, durante un periodo de 5 o 10 minutos hasta unas 2 o 3 horas, según el caudal de oxígeno, la naturaleza del material de alimentación del petróleo aromático y el punto de ablandamiento y el índice de carbono Conradson deseado en el producto. El 10 rendimiento de producto, después de considerar la cantidad de colas ligeras que destilan de la mezcla durante la oxidación, es en general prácticamente el teórico o próximo al teórico. Mediante este procedimiento pueden prepararse productos que 15 ventajosamente presentan un contenido en insolubles en benceno entre 20 y 35 % en peso aproximadamente o mayor, un punto de ablandamiento de 210-270°F (99-132°C) y un índice de carbono Conradson superior al 45 % aproximadamente. 20

Los materiales de alimentación hidrocarbonados aromáticos utilizados para preparar la brea ligante de esta invención son, en general, fracciones aromáticas pesadas del petróleo con un contenido en aromáticos superior a alrededor del 25 75-80 % e incluso mayor y con un punto de ebullición inicial superior a unos 500°F (260°C) y preferiblemente superior a 600°F (315°C) y un punto de ebullición final de unos 1100°F (593°C) o menor. El material de alimentación aromático es generalmente una fracción de colas derivada del fraccionamiento catalítico de hidrocarburos del petróleo o una fracción de 30

1 colas modificada, por ejemplo como la que se describe en las
patentes antes citadas. Si la fracción de colas debe contener
un alto porcentaje de fracciones terminales de bajo punto de
ebullición, es decir, de un punto de ebullición inferior a
5 500°F (260°C), puede ser separada antes de la etapa de oxida-
ción o incluso durante la etapa de oxidación pero preferible-
mente se separa antes de oxidar el material de alimentación.
La separación de la mayor parte de las fracciones de bajo
punto de ebullición pueda ser realizada convenientemente, por
10 ejemplo, evacuando bajo la presión atmosférica o inferior a
la atmosférica, a temperaturas comprendidas entre 400 y 600°F
(204 y 315°C).

La fuente de oxígeno es preferiblemente aire pero tam-
bién puede utilizarse oxígeno u otra fuente de oxígeno, tal
15 como los peróxidos orgánicos e inorgánicos. El aire, por ejem-
plo, contiene alrededor del 20 % de oxígeno.

Las fracciones de cola aromáticas pesadas del craqueo
de los hidrocarburos del petróleo son muy conocidas en la téc-
nica, están abundantemente descritas en las patentes antes
20 citadas y no requieren ninguna nueva descripción aquí. Además
pueden ser desalquiladas, como se describe en la patente esta-
dounidense 3.350.295 antes citada, antes de la oxidación-poli-
merización y ser empleadas como material de alimentación aro-
mático del petróleo en este procedimiento.

25 Es preferible combinar con el material de alimentación
de partida una cierta cantidad de la brea previamente oxida-
da, comprendida aproximadamente entre 5 y 50 % y de preferen-
cia entre 25 y 30 % aproximadamente, constituyendo la mezcla
el material de carga para preparar la brea ligante de esta
30 invención. La mezcla de carga se calienta después, preferible-

1 mente a una temperatura inferior a 680°F (360°C), para permi-
tir un aumento exotérmico de la temperatura hasta más de 680°F
(360°C) mientras se hace pasar una fuente de oxígeno a su tra-
vés a un caudal de unos 0,01 a 0,2 pies³ (0,28 a 5,6 l) de
5 oxígeno/minuto/barril y preferiblemente entre 0,1 y 0,15 pies³
(2,8-4,2 l) de oxígeno/minuto/barril, manteniéndose la tempe-
ratura entre 680 y 750°F (360 y 399°C) durante la oxidación.
El caudal de oxígeno depende de la naturaleza de la fracción de
colas aromáticas, de la cantidad de la fracción de colas a oxi-
10 dar, por ejemplo, y también depende del tipo de equipo de que
se dispone para realizar con seguridad esta oxidación-polimeri-
zación, pero nunca es superior a 0,2 pies³ (5,6 l) de oxígeno-
no/minuto/barril y durante la oxidación, nunca se permite que
la temperatura pase de unos 750°F (399°C). Mientras progresa
15 la oxidación, destilan y se recogen separadamente las restan-
tes fracciones terminales más ligeras y los subproductos acu-
sos. La reacción es completa en el momento de la oxidación-po-
limerización en que se forme un producto con el punto de ablan-
damiento, el contenido en insolubles en benceno y el carbono
20 Conradson descados. Después se saca la breca oxidada-polimeri-
zada, se enfría a unos 450°F (232°C) y puede ser almacenada a
esta temperatura para uso futuro. Una porción residual de la
breca se deja en el reactor, como se ha dicho antes, para uso
en la siguiente reacción de oxidación-polimerización.

25 Hay que observar que la oxidación de un material de ali-
mentación aromático del petróleo, empleando menos de alrededor
del 5 % del material de alimentación previamente oxidado e in-
cluso prácticamente sin nada de material de alimentación pre-
viamente oxidado en mezcla con aquella, empleando el caudal de
30 oxígeno y el intervalo de temperatura indicados en esta inven-

1 ción, produce breas ligantes que pueden ser empleadas como
breas ligantes del cartón de fibra y de saturados de tubería,
por ejemplo. Este procedimiento seguro y eficiente, utilizando
un bajo caudal de oxígeno prácticamente a la presión atmosfé-
5 rica, representa un método mejorado para la oxidación del ma-
terial de alimentación aromático del petróleo para producir
breas ligantes útiles, en especial para uso como breas ligan-
tes de electrodos.

10 Aunque la fracción del petróleo aromática oxidada resi-
dual, antes descrita, es preferiblemente la que se ha prepara-
do convenientemente por un procedimiento similar al descrito
aquí, esta fracción residual puede ser preparada por otros
procedimientos de oxidación conocidos, como los de las paten-
tes antes citadas, siempre que tenga un punto de ablandamien-
15 to inferior a unos 270°F (132°C) y un contenido de carbono
Conradson de alrededor del 40 % como mínimo.

Una ventaja importante de esta invención, como ya se
ha dicho, es que se utiliza un caudal muy pequeño de oxígeno.
La utilización de caudales de oxígeno mayores en esta reacción
20 de oxidación-polimerización con frecuencia conduce a posibles
riesgos de explosión. La amarga experiencia por parte de los
presentes inventores y sus colegas cuando han utilizado cau-
dales de oxígeno mayores, incluso de solamente 0,3-0,4 pies³
(8,4-11,3 l) de oxígeno/minuto/barril, es que lo más frecuen-
25 te es que se produzcan incendios en las plantas.

Además, cuando se intenta adaptar estas condiciones a
un procedimiento continuo, es decir, a la oxidación continua
de un caudal continuo de material de alimentación, sin inte-
rrupción, como es conocido en la técnica, se encuentra que la
30 brea oxidada resultante tiene o un punto de ablandamiento de-

1 masiado alto o un contenido de carbono Conradson demasiado bajo para ser utilizada en muchas aplicaciones, especialmente para uso como brea ligante de electrodos.

5 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar realizaciones especificas de esta invencion y no deben ser considerados limitativos de la misma.

EJEMPLO 1

10 Un aceite aromático pesado, que representa las colas de un petróleo crudo catalíticamente craqueado con un peso específico de 1,03 aproximadamente y un contenido en aromáticos de alrededor del 80 %, se carga en un reactor en una cantidad de unos 10.165 galones (38.479 litros) a una temperatura de precalentamiento de 250-350°F (121-177°C) y el sistema se purga con nitrógeno. Después la temperatura se eleva hasta unos 15 680-700°F (360-371°C) y se mantiene a unos 685-705°F (363-374°C) mientras se introducen en el fondo del reactor alrededor de 0,7-0,9 pies³ (19,8-25,4 l) de aire/minuto/barril (equivalentes a 0,14-0,18 pies³ (3,9-5,0 l) de oxígeno/minuto/barril). Al cabo de una hora aproximadamente de oxidación, la mezcla 20 oxidada se enfría a unos 450°F (232°C). Se retiran alrededor de 4370 galones (16.542 l) de brea oxidada y se recogen 5626 galones (21.297 l) de destilado. Las propiedades de esta brea oxidada se encuentran en la tabla dada más adelante. Esta brea oxidada se emplea como material de alimentación oxidado residual en los ejemplos siguientes.

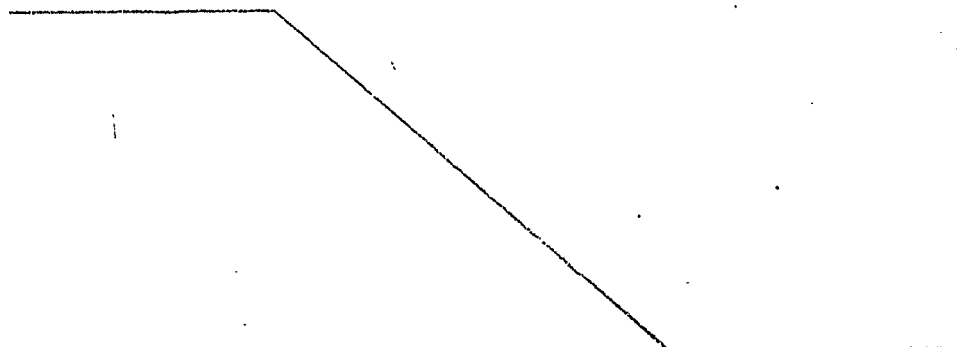
EJEMPLO 2

30 Alrededor de 10.165 galones (38.479 l) de aceite aromático pesado como el del Ejemplo 1, precalentado a unos 300°F (149°C), se bombean en un reactor que contiene alrededor de 5000 galones (18.927 l) de la brea oxidada preparada en el

1 Ejemplo 1, mezclando y purgando con nitrógeno. Después esta
carga total se calienta a unos 670-680°F (354-360°C). La tem-
peratura se mantiene entre unos 690-714°F (365-379°C) mien-
5 tras se admiten en el reactor, durante un periodo de hora y
media aproximadamente, alrededor de 0,3-0,5 pies³ (8,4-14,11)
de aire/minuto/barril (equivalentes a 0,06-0,10 pies³ (1,7-
2,8 l) de oxígeno/minuto/barril). Se saca alrededor de la mi-
10 tad de la brea oxidada polimerizada que representa unos 5133
galones (19.430 l) y se enfría a unos 450°F (232°C). La brea
oxidada restante, que asciende a unos 5000 galones (18.927 l),
se deja en el reactor como residuo para la operación sucesiva.
Se recogen alrededor de 4321 galones (18.628 l) de destilado.
Las propiedades de esta brea oxidada también se encuentran en
la tabla dada más adelante.

15 EJEMPLOS 3, 4 y 5

Se realizan tres operaciones similares a las del Ejem-
plo 2 a partir de materiales de alimentación hidrocarbonados
aromáticos del petróleo que representan la fracción de colas
20 del craqueo de aceites crudos hidrocarbonados. Las propieda-
des de los productos oxidados-polimerizados obtenidos en estas
operaciones y las condiciones de preparación se encuentran en
la siguiente tabla.



TABLA

Ejemplo	1	2	3	4	5
Tiempo de reacción (minutos)	63	92	34	45	51
Intervalo de temperatura, °F (°C)	685/705 (363/375)	630/714 (335/379)	735/748 (391/398)	740/745 (393/396)	720/731 (382/388)
Punto de ablandamiento (procedimiento Mettler ⁴)	234°F(111,2°C)	210°F(98,9°C)	250°F(121,1°C)	270°F(82,2°C)	221°F(105,0°C)
Índice de carbono Conradson	42,3	54,1	59,6	53,4	50,0
Insolubles en benceno	18,7	33,2	26,9	27,2	23,8
Peso específico (temperatura ambiente)	1,231	1,245	1,260	1,282	1,252
Material nucleante (residual) x 100	0	27	35	22	50
Material nucleante + carga					
Intervalo de caudal de O ₂ , pies ³ (l)/minuto/barril	0,14/0,18 (3,9/5,1)	0,06/0,10 (0,17/2,8)	0,15/0,20 (4,2/5,7)	0,01/0,03 (0,28/0,84)	0,18/0,20 (5,1/5,7)
Rendimiento	41,7	50,5	55,0	45,1	60,2

⁴ Procedimiento ASTM

1

5

10

15

20

25

80

1

TABLA

5

10

15

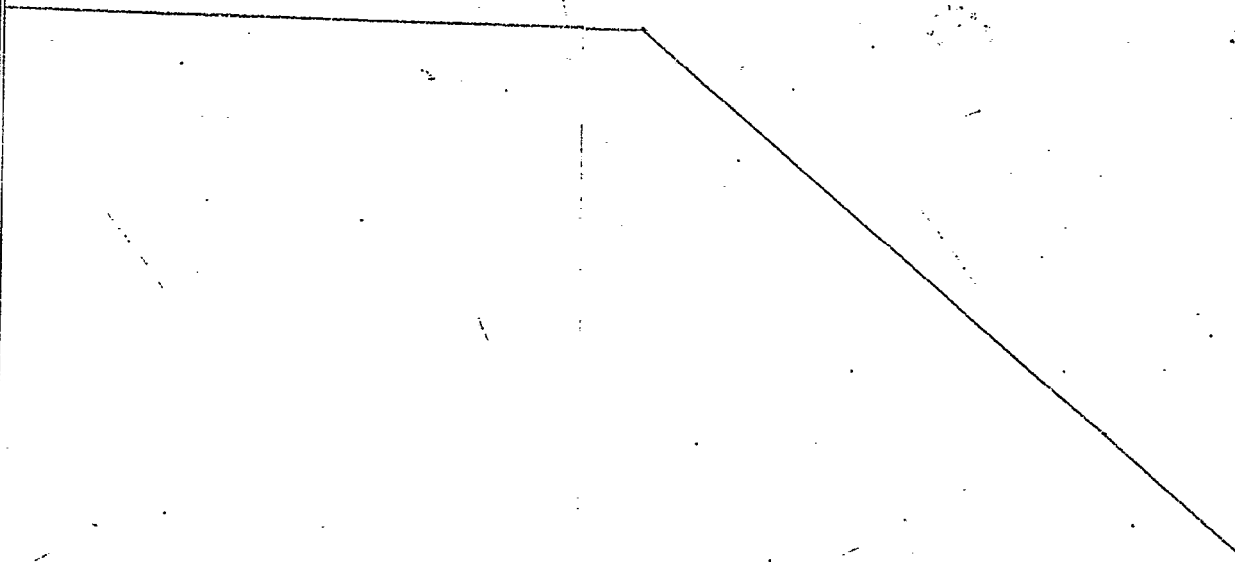
20

25

50

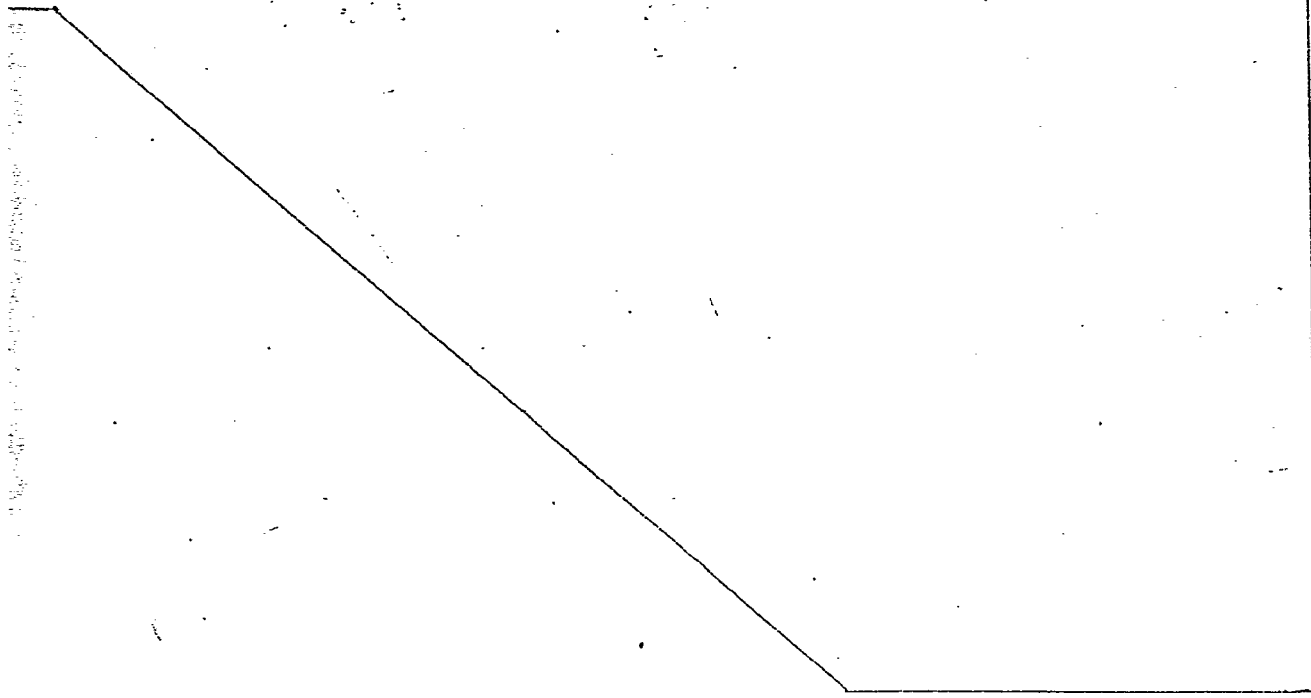
Ejemplo	1	2
Tiempo de reacción (minutos)	63	92
Intervalo de temperatura, °F (°C)	685/705 (363/375)	690/714 (355/379)
Punto de ablandamiento (procedimiento Mettler*)	234°F(111,2°C)	210°F(98,9°C)
Indice de carbono Conradson	42,3	54,1
Insolubles en benceno	18,7	33,2
Peso específico (temperatura ambiente)	1,231	1,245
<u>Material nucleante (residual)</u> x 100	0	27
Material nucleante + carga		
Intervalo de caudal de O ₂ , pies ³ (l)/minuto/barril	0,14/0,18 (3,9/5,1)	0,06/0,10 (0,17/2,8)
Rendimiento	41,7	50,5

* Procedimiento ASTM



TABLA

	1	2	3	4	5
	63	92	34	45	51
	685/705 (363/375)	690/714 (365/379)	735/748 (391/398)	740/745 (393/395)	720/731 (382/388)
o Mettler [®])	234°F(111,2°C)	210°F(98,9°C)	250°F(121,1°C)	270°F(132,2°C)	221°F(105,0°C)
	42,3	54,1	59,6	53,4	50,0
	18,7	33,2	26,9	27,2	23,8
e)	1,231	1,245	1,260	1,282	1,252
	0	27	35	22	50
/minuto/barril	0,14/0,18 (3,9/5,1)	0,06/0,10 (0,17/2,8)	0,15/0,20 (4,2/5,7)	0,01/0,03 (0,28/0,84)	0,18/0,20 (5,1/5,7)
	41,7	50,5	55,0	45,1	60,2



1 como fuente de oxígeno.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 donde dicha oxidación-polimerización se lleva a cabo empleando 0,1-0,15 pies³ (2,8-4,2 l) de oxígeno/minuto/barril.

5 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de alimentación aromático previamente oxidado está presente a una concentración comprendida aproximadamente entre 5 y 50 % en peso.

10 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el residuo de material de alimentación aromático previamente oxidado está presente a una concentración comprendida entre 25 y 30 % en peso.

15 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el material de alimentación de petróleo aromático previamente oxidado procede de un material de alimentación aromático de petróleo que ha sido oxidado a una temperatura comprendida entre 680° y 750°F (360 y 399°C), mientras se hace pasar una fuente de oxígeno a través de dicho material de alimentación a un caudal de 20 0,01 a 0,2 pies³ (0,28 a 5,6 l) de oxígeno/minuto/barril, prácticamente a la presión atmosférica.

25 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA BREA LIGANTE.

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

MADRID, 21 de Noviembre del 1974
BERNARDO UNGRIA