



321149

P - 30.874

K. 4871.54

- 8 FEB. 19

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 24 de diciembre de 1965, con el núm. 321.149
en

E S P A Ñ A

a nombre de VEHOC CORPORATION, entidad norteamericana,
establecida en 330 Madison Avenue, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
NUM. 290.228, expedida el 26 de Octubre de 1963, por: "Un
método de almacenamiento para el transporte de gas natu-
ral"

=====

5 Esta invención se refiere al almacenamiento y
transporte de mezclas gaseosas de hidrocarburos naturales,
y, más particularmente, a un método por el que una mezcla
de gases naturales se almacena en un estado denso adecuado
para su transporte, particularmente por barco, a unos cos-
tes mínimos de compresión, refrigeración y almacenamiento
por peso unitario de la mezcla.

En los campos petrolíferos hay disponibles gran-



des cantidades de gases hidrocarbonados, en regiones tan alejadas o separadas por vía marítima de las zonas de demanda, que gran parte de ellos no se han aprovechado comercialmente hasta ahora. Ciertas mezclas gaseosas más pesadas ricas en propano y/o butano se recogen y transportan a veces en forma de líquidos (PGL), pero los gases naturales más ligeros que constan principalmente de metano se evaporan instantáneamente y se queman o se dejan escapar a la atmósfera con frecuencia en la boca del pozo. El objeto general de esta invención es proporcionar un método nuevo y perfeccionado para almacenar y transportar estos gases hidrocarbonados más ligeros que son ricos en metano, y hacer que pueda disponerse en todas partes del mundo de su enorme potencial energético. Particularmente, con el nuevo método se pretende emplear barcos por medio de los cuales las mezclas pueden transportarse en bruto.

Hasta ahora han sido propuestos varios métodos por otros autores para el almacenamiento y transporte de mezclas gaseosas de hidrocarburos ligeros ricas en metano, pero ninguno de ellos ha sido totalmente satisfactorio. El llamado procedimiento GNL, en el que se almacena gas natural rico en metano a su temperatura de licuación (-161°C) y a presión atmosférica, ha demostrado ser más prometedor que la mayor parte de los procedimientos, pero tienen claras desventajas como sistema de transporte para las compañías comerciales, a causa del enorme coste implicado en la consecución y mantenimiento de tales temperaturas criogénicas extremadamente bajas. Empleando en lugar de esto ciertas combinaciones de compresión y refrigeración moderadas, se ha proporcionado un método de transpor-

321149



te de mezclas gaseosas naturales ricas en metano, que con frecuencia es muy superior económicamente al procedimiento de GNL o cualquier otro procedimiento convencional. El método lleva implicadas temperaturas no menores de aproximadamente la temperatura crítica del metano (-82°C), y presiones no menores que la presión del punto de burbujeo-punto de rocío del gas, de tal modo que la mezcla almacenada está siempre en un estado de fase única. Aun cuando sus costes de almacenamiento son mayores que con el GNL porque el recipiente ha de resistir la presión, los ahorros en refrigeración son tan grandes que nuestro anterior método es notablemente más económico en conjunto.

No obstante, una reciente experiencia con nuestro método perfeccionado ha llevado al descubrimiento de que menores temperaturas de trabajo (todavía muy por encima de las temperaturas criogénicas del GNL) y presiones reducidas de trabajo más próximas a la presión del punto de burbujeo-punto de rocío de la mezcla gaseosa, e incluso menores, dan como resultado aún mayores ahorros en los costes cuando, por ejemplo, ha de transportarse una mezcla relativamente más ligera y/o las distancias implicadas son comparativamente mayores. En esta nueva forma de trabajo, ni el coste de refrigeración ni los costes del recipiente sobrepasan mucho a los del anterior.

Por consiguiente, el presente método de almacenar una mezcla de gases naturales, preferiblemente para su transporte, estudia las mezclas que contienen al menos 60 moles por ciento de metano y al menos 80 moles por ciento de metano más etano, siendo el resto hidrocarburos más pesados, y hasta 10 moles por ciento de constituyentes iner-



tes, y que tiene un poder calorífico superior de 7.150
kcal/m³ normales a 14.300 Kcal./m³ normales. El método
supone el que la temperatura y la presión de la mezcla ga-
seosa se establecen en un estado de trabajo en el que la
5 máxima temperatura de trabajo es de hasta aproximadamente
la temperatura crítica del metano, la mínima temperatura
de trabajo es de aproximadamente -130°C, la máxima pre-
sión de trabajo es 21 kg/cm² superior a la presión del pun-
to de burbujeo-punto de rocío de la mezcla gaseosa a la
10 temperatura de trabajo, y la mínima presión de trabajo es
1,05 kg/cm² inferior a la presión del punto de burbujeo-pun-
to de rocío de la mezcla gaseosa a la temperatura de traba-
jo. Una vez alcanzadas las presiones y temperaturas dentro
de estos parámetros, la mezcla gaseosa se almacena en el
15 estado de trabajo para impedir su expansión, y se aísla
térmicamente contra las infiltraciones de calor hacia la
mezcla gaseosa, de modo que permanece en el estado de tra-
bajo durante todo el tiempo que dura su almacenamiento.
De esta manera, la mezcla gaseosa se mantiene en un estado
20 denso adecuado para su almacenamiento y transporte, a unos
costes mínimos de compresión, refrigeración y transporte
por peso unitario del gas.

La definición precedente de mezclas de gases
naturales adecuadas para su almacenamiento según el pre-
25 sente método, incluye los gases de la boca del pozo, ga-
ses de cola procedentes de las refinerías de petróleo
y otras instalaciones de tratamiento, pero excluye las
mezclas de propano-butano que se manejan de forma conven-
cional en estado líquido como "PGL", y las disoluciones
30 preparadas artificialmente de metano puro disuelto en un



321149

portador más pesado, tal como etano. Si la mezcla contiene originalmente más de la cantidad especificada de constituyentes inertes (hasta 10 moles por ciento), la proporción de éstos ha de reducirse de un modo consecuente; esto no solamente aumentará el poder calorífico del cargamento, sino que en el caso de haber dióxido de carbono en exceso evitará la solidificación, y en el caso de haber nitrógeno en exceso disminuirá la presión de vapor de la mezcla. Las composiciones gaseosas estudiadas son en conjunto algo más ligeras comparadas con el intervalo de composiciones aplicable a nuestro método anterior, ya que en el caso presente no han de incluir nunca menos de 60 moles por ciento de metano y 80 moles por ciento de metano más etano. Una de las características más importantes de la invención es que estas mezclas más ligeras son precisamente las que se han hecho arder en los campos petrolíferos alejados, porque su transporte se ha considerado antieconómico. Entre los varios gases naturales apropiados para la práctica de esta invención está un gas del Sahara típico que tiene una temperatura crítica de $-56,6^{\circ}\text{C}$ y una presión crítica de 68 kg/cm^2 absolutos, con un poder calorífico de $10.200 \text{ Kcals./m}^3$ normales, y que tiene la siguiente composición, en moles por ciento:

	metano	88,80
25	etano	5,02
	propano	2,71
	butano	2,43
	pentano	0,03
	Hexano	0,01
30	nitrógeno	0,34

321149

8 FEB



dióxido de carbono 0,66

El método de la invención puede comprenderse mejor haciendo referencia al dibujo anexo, que es un diagrama presión-temperatura (no dibujado a escala) de una
5 mezcla gaseosa natural representativa que muestra el estado de trabajo que se estudia.

En este diagrama no se dan valores absolutos, pero la forma de las distintas curvas es ilustrativa de una composición gaseosa natural típica del tipo descrito
10 anteriormente. La curva A B C define la envolvente dentro de la cual existe la mezcla gaseosa en un estado de dos fases, en parte líquido y en parte vapor. El punto A indica la temperatura de licuación de la mezcla gaseosa a presión atmosférica, y en valores absolutos podría ser de
15 aproximadamente -161°C . El punto B es el punto crítico verdadero de la mezcla gaseosa en el que convergen las distintas líneas de concentraciones uniformes de líquido y vapor dentro de la región de dos fases de la envolvente. De A a B, la curva envolvente se denomina generalmente
20 te línea de los puntos de burbujeo, ya que señala los estados de equilibrio definidos en los que comienza a aparecer vapor, por ejemplo durante la expansión isotérmica de la mezcla gaseosa. Desde el punto crítico B al punto C sobre la envolvente, la curva se denomina comúnmente línea de
25 los puntos de rocío, a la que comienza a condensar el líquido, por ejemplo durante el enfriamiento isóbaro de la mezcla gaseosa. Los puntos críticos de las mezclas gaseosas naturales representativas cuyo empleo en este método se
30 estudia están a presiones de aproximadamente 47 kg/cm^2 absolutos a 126 kg/cm^2 absolutos, y temperaturas de aproxi-



madamente -90°C a 24°C .

Dentro de la envolvente A B C de dos fases puede decirse propiamente que la mezcla gaseosa existe como un "líquido" y como un "vapor", pero fuera de la envolvente lo más correcto es considerarla como un "fluido" compresible, independientemente de la presión y de la temperatura, ya que su estado físico varía fundamentalmente con la densidad. Así, si la mezcla gaseosa se comprime desde el punto X al Y y después se enfría hasta Z, su densidad cambiará gradualmente sin un cambio claro de fase. Solamente cuando se llevan a cabo cambios en la temperatura y en la presión a través del entorno de dos fases, directamente entre X y Z por ejemplo, puede observarse claramente la creación de un estado en parte líquido y en parte vapor. Por lo tanto, el comportamiento del gas natural se considera aquí como el de un "fluido", siempre que sea fuera de la región de dos fases de la envolvente, y es esto lo que significa un fluido compresible de una única fase.

En la forma más general del presente método, la mezcla gaseosa se comprime y se refrigera hasta un estado de trabajo circunscrito por las líneas de trazo discontinuo que relacionan los puntos 1-3, 3-4, 4-5 y 5-1 en el diagrama. Así pues, la mezcla gaseosa se lleva hasta una temperatura de trabajo situada por debajo de la línea discontinua que une los puntos 3 y 4 en el diagrama, que es aproximadamente a la temperatura crítica del metano (-82°C). Por encima de esa temperatura, las presiones absolutas requeridas hacen desproporcionadamente grandes los costes de almacenamiento. El diagrama indica también la mínima temperatura de trabajo por medio de la línea de trazos dis-

321149

- 8 F



continuo que une los puntos 1 y 5, que es de aproximada-
mente -130°C . Por tanto es necesaria una mayor refrigera-
ción en todas las formas del método que se estudia que en
el método anterior del solicitante, pero la mezcla gaseosa
5 no se enfría hasta las bajas temperaturas criogénicas del
método de GNL porque a menos de aproximadamente -130°C
los costes de refrigeración empiezan a elevarse rápidamen-
te, disminuyen la ganancia en densidad, y se llega a un
punto de rendimiento decreciente en la economía de los
10 costes del recipiente, como se ha explicado anteriormente
en la Memoria.

En el diagrama, la línea de trazo discontinuo
que une los puntos 4 y 5 indica la máxima presión de tra-
bajo, de 21 kg/cm^2 superior a la presión del punto de
15 burbujeo-punto de rocío de la mezcla gaseosa. Para las
composiciones gaseosas que se estudian en el método pre-
sente, la máxima presión de trabajo en el estado de tra-
bajo más caliente (punto 4) puede ser del orden de aproxi-
madamente 70 kg/cm^2 absolutos, mientras que en el estado
20 más frío de trabajo (punto 5) puede ser del orden de aproxi-
madamente 35 kg/cm^2 absolutos. Como las condiciones de
temperatura que se piensan utilizar son en la mayoría de
los casos menores que la temperatura crítica B de las mez-
clas que se estudian, esta definición de presión máxima
25 de trabajo da como resultado una compresión absoluta de
un grado relativamente modesto. Por consiguiente, las bo-
tellas o recipientes en los que se dispone la mezcla gaseo-
sa durante la práctica del método presente, pueden ser par-
ticularmente grandes y estar contruidos de un material
30 (por ej. acero de elevado contenido en níquel o una alea-



ción de aluminio de alta resistencia mecánica) escogido más por su resistencia a las bajas temperaturas que por su resistencia a las presiones muy elevadas.

5 La mínima presión de trabajo, de acuerdo con el método, se señala por medio de la línea de trazo discontinuo que une los puntos 1 y 3 del diagrama, que a lo largo de todo el intervalo de temperaturas que se estudia es 1,05 kg/cm² inferior al límite de fase de la mezcla gaseosa. Para virtualmente todas las mezclas gaseosas
10 que se proyecta utilizar en este método, la presión mínima de trabajo bajo las condiciones de refrigeración mínima (punto 3) será del orden de aproximadamente 35 kg/cm² absolutos, y para las condiciones de mayor refrigeración (punto 1) será del orden de aproximadamente 7 kg/cm² absolutos. Por debajo de este límite de presión mínima la
15 densidad media de la mezcla almacenada se hace demasiado baja para que el trabajo sea económico.

Se observará que prácticamente toda la región de trabajo que se estudia sobre el diagrama de fases está
20 por encima de la línea de los puntos de burbujeo-puntos de rocío, y por lo tanto en la condición de única fase de un fluido denso, sin que haya mermas o bolsas de vapor ni ninguna otra evidencia de la coexistencia de líquido y vapor. Sin embargo, y puesto que la mínima presión de trabajo
25 está por debajo de la línea de puntos de burbujeo-puntos de rocío, no se excluye la presencia de una superficie interfacial observable entre las fases del líquido y vapor separadas en las condiciones de trabajo que se estudian. La mayoría de las composiciones gaseosas aplicables a
30 este método tienen una temperatura crítica mayor que la

321149

- 8 FEB



temperatura crítica del metano, y por tanto esta estrecha
región de dos fases incluida en el estado de trabajo está
debajo de la parte de los puntos de burbujeo del límite
de fases, en la que existe una ligera cantidad de vapor
5 con un volumen de líquido considerablemente mayor. En
casi todos los casos no será vapor más del 10 por ciento
en volumen de la composición gaseosa almacenada en el es-
tado de trabajo, incluso a la presión y temperatura de
trabajo más bajas en el punto 1 del diagrama de fases.
10 Una de las razones principales por las que esta región
estrecha de estados de dos fases se estudia en la presen-
te invención es la de proporcionar un ligero espacio va-
cío dentro de los recipientes, de tal modo que en el caso
de un rápido calentamiento de los recipientes bajo con-
15 diciones de emergencia (tales como la inundación con
agua de mar de los alrededores de los recipientes en la
bodega de un barco), el aumento de presión resultante
no tendrá lugar demasiado rápidamente. Cuando se hace es-
ta previsión de espacio vacío se transporta algo menos
20 cargamento por recipiente. No obstante, las medidas de
seguridad necesarias para un trabajo en fase única pueden
requerir la adición en el barco de compartimentos de com-
pensación o equilibrio vacíos para acomodar la expansión
del material transportado, y este coste extra puede com-
25 pensar sobradamente la desventaja económica de un menor
cargamento neto en el estado de dos fases.

En la práctica comercial de esta invención,
los ahorros óptimos en los costes se tienen a temperatu-
ras muy por debajo de la temperatura crítica del metano.
30 Es ésta la razón por la que la máxima temperatura de tra-



bajo se define como "hasta" la temperatura crítica del metano, más bien que "a" la temperatura crítica del metano, y pocas circunstancias, o ninguna, requerirán la elección de una temperatura de trabajo en ese límite.

5 El método presente es menos caro que nuestro método anterior como sistema de almacenamiento estático, ya que sus presiones de trabajo son considerablemente inferiores. Sin duda puede ser deseable, bajo ciertas circunstancias de transporte marítimo, evitar el almacenamiento estático en los puntos de carga y descarga, de tal modo que la mezcla gaseosa pueda prepararse para su transporte a una velocidad relativamente constante, y entregarse a los consumidores a velocidades de descarga uniformes similares. Para hacer ésto se hace que un barco esté disponible en todo momento para la carga mientras que otro está descargando, y el resto de la flota va y viene entre los dos puertos terminales. Por lo tanto, se requieren habitualmente cuatro barcos. Esto evita los costes de las operaciones dobles de carga y descarga desde depósitos de almacenamiento estáticos que de otro modo serían necesarios en ambos puertos.

20 Dependiendo de factores tales como la composición particular de la mezcla que ha de almacenarse, la distancia del mercado, y así sucesivamente, hay un intervalo de trabajo de condiciones óptimas o preferidas dentro de los límites globales de presiones y temperaturas que se han definido anteriormente, y este intervalo de trabajo está definido en el diagrama de fases por medio de la línea de trazo discontinuo que une los puntos 1, 2, 7 y 6.

25 En él la máxima temperatura de trabajo (la línea 2-7) es

30

321149

-8 FEB 1966



cierra el paso del aire en el espacio entre los tubos y la escoria, de manera que esa escoria tiende a inflarse desprendiéndose de la pared al continuar extendiéndose el aire introducido por debajo de la escoria y seguir ejerciendo una fuerza hacia fuera sobre la escoria, hasta que esa escoria se rompe y salta cayendo en el hogar. Se han obtenido resultados muy eficaces con una introducción de aire a un colector que suministra a diez desescoriadores entregando 226 m³/min. de aire medido en las condiciones normales durante un periodo de aproximadamente 1 segundo. Ello es equivalente a aproximadamente 200 litros de aire en las condiciones normales para cada línea de toberas de cada desescoriador. La expansión del aire por debajo de la escoria se logra no solamente por la cantidad que es impulsada por debajo, sino debido también a la dilatación del aire al recibir éste calor desde los tubos y la escoria, después de la introducción entre los tubos y la escoria.

Es importante que ese aire sea desviado en una dirección en general paralela a la superficie de la pared del hogar, en lugar de ser inyectado con una componente de velocidad sustancial perpendicular a la superficie de la pared. Evidentemente, la retirada de cenizas secas desde la superficie de la pared solamente puede efectuarse mediante el flujo de aire a lo largo de la superficie de la pared. La introducción del aire perpendicularmente a la pared, en el caso de un recubrimiento de escoria húmeda, hará que el chorro de aire rompa a través de la escoria localizadamente, y el único efecto será el de romper un pequeño agujero en la escoria, en lugar de extenderse el aire bajo un área relativamente grande de escoria,

321149

-8



por expansión hasta la temperatura y presión de trabajo. Este estado se mantiene cuando la mezcla gaseosa se introduce en recipientes situados en la bodega del barco, en los que aproximadamente un uno por ciento en volumen es espacio vacío, que proporciona el espacio de expansión necesario para fines de seguridad. Alternativamente, la mezcla gaseosa puede expandirse en los recipientes, de tal forma que su presión y temperatura varían a través de la región de dos fases del diagrama antes de alcanzar el estado final de trabajo.

Los recipientes pueden ser botellas alargadas de un material tal como acero de un 9% de contenido en níquel o una aleación de aluminio de alta resistencia mecánica, situadas en una bodega aislada térmicamente. Pueden ser de aproximadamente tres metros de diámetro y de unos quince metros de longitud, dispuestas verticalmente en una multiplicidad de baterías conectadas entre sí de un modo adecuado. La densidad de este material de carga en el estado de trabajo descrito anteriormente (-112°C y $15,7 \text{ kg/cm}^2$ absolutos) es de aproximadamente 384 g/litro , y esto es aproximadamente 485 veces su densidad normal a temperatura y presión atmosféricas. Teniendo en cuenta todos los factores de los costes en un transporte por barco tal y como se han descrito anteriormente, a lo largo de una ruta transmediterránea de 1000 kilómetros aproximadamente, desde el comienzo de la carga de la embarcación hasta el final de la descarga en el punto de destino, la mezcla gaseosa es transportada por el presente método a un coste por peso unitario significativamente menor que por el método de temperatura más elevada que hemos expuesto

321149 -8 FEB



anteriormente. Comparado con el método GNL, desde luego, la ventaja en coste unitario es aún más notable.

5 Las mezclas gaseosas naturales transportadas de acuerdo con esta invención pueden separarse, en el punto de destino, esencialmente en metano, para su suministro continuo a un sistema de transmisión, y extremos más pesados tales como etano, PGL y gasolina natural, que pueden transportarse separadamente por medio de tuberías a las zonas de consumo. Los extremos pesados pueden alternativa-
10 mente convertirse en metano principalmente por reacción exotérmica con vapor de agua sobre un catalizador que contiene níquel, para aumentar aún más el suministro de gases por medio de redes de tuberías.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de CERTIFICADO DE ADICION en España, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 290.228, expedida el 26 de Octubre
20 de 1963, por: "Un método de almacenamiento para el transporte de gas natural", aplicado a una mezcla gaseosa que contiene al menos 60 moles por ciento de metano, y al menos 30 moles por ciento de metano más etano, siendo el



resto hidrocarburos más pesados y hasta 10 moles por ciento de constituyentes inertes, y teniendo un poder calorífico superior de 7150 Kcal/m³ normales a 14310 Kcal/m³ normales, caracterizadas porque comprenden: establecer la

5 presión y la temperatura de la mezcla gaseosa dentro de un estado de trabajo en que la máxima temperatura de trabajo es hasta aproximadamente la temperatura crítica del metano, la mínima temperatura de trabajo es aproximadamente -130°C, la máxima presión de trabajo es 21 k/cm² por encima de la presión del punto de burbujeo-punto de rocío de

10 la mezcla gaseosa a la temperatura de trabajo, y la presión mínima de trabajo es 1 K/cm² por debajo de la presión del punto de burbujeo-punto de rocío de la mezcla gaseosa a la temperatura de trabajo; almacenar dicho gas en

15 estado de trabajo para impedir la expansión de dicha mezcla gaseosa; y aislar térmicamente la mezcla gaseosa almacenada contra fugas sustanciales de calor al interior de dicha mezcla gaseosa de forma que permanezca en dicho estado de trabajo por toda la duración de su almacenamiento,

20 con lo cual la mezcla gaseosa se mantiene en un estado denso, adecuado para el almacenamiento y el transporte, con gastos mínimos de compresión, refrigeración y almacenamiento por unidad de peso de la mezcla gaseosa.

2.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque la temperatura máxima de trabajo es -90°C, y

25 la presión máxima de trabajo es 7 K/cm² por encima de la presión del punto de burbujeo de la mezcla de gas a la temperatura de trabajo.

3.- Mejoras, según la reivindicación 2, caracterizadas porque la densidad de la mezcla gaseosa en el es-

30

321149-8 FEB



tado de trabajo es de 400 a 575 veces mayor que su densidad a la presión y temperatura atmosféricas.

5 4.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicha mezcla gaseosa se almacena en dicho estado de trabajo en una multiplicidad de recipientes, resistentes a la presión y temperatura de trabajo elegidas, y dichos recipientes están rodeados por aislamiento térmico y son transportados por barco.

10 5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque dicha mezcla gaseosa se carga y se descarga de cuatro por lo menos de dichos barcos sucesivamente a una velocidad sustancialmente uniforme, sin almacenamiento estático en los puntos de carga y descarga.

15 6.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUM. 290.228, expedida el 26 de Octubre de 1963, por: "Un método de almacenamiento para el transporte de gas natural".

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 8 FEB 1964

P. A.

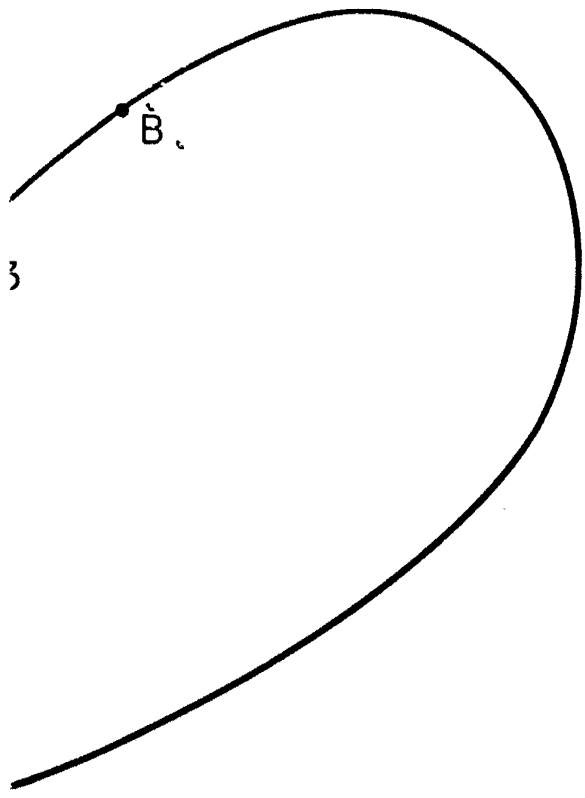
Alberto de Izabur
Por Poder

8 FEB 1964

321149

† • Z

Y•



X•

Alberta
For Power