

355848

6 JUL 1964

P-38.699

P 6186 Sp.

Memoria descriptiva



6 JUL

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
DE PETROLEO CRUDO".-(Clase Internacional C10k)



La invención se refiere a la mejora de las propie
dades de flujo de los petróleos crudos parafinosos o parafini
cos.

Dependiendo del campo de producción, los petróleos
5 crudos pueden contener cantidades considerables de parafina.
Esta parafina se separa gradualmente cuando el petróleo se en
fría por debajo de cierta temperatura. La coherencia de los
cristales de parafina separados en estructuras espaciales im-
parte una cierta rigidez al petróleo. A temperaturas suficiente
10 temente bajas, el petróleo puede incluso solidificarse completa
tamente. Como se explicará más adelante, la presencia de para
fina cristalizada en el petróleo crudo ejerce un efecto perjudi
cial sobre las propiedades de flujo y la manejabilidad del
petróleo.

15 Cuando se extrae petróleo crudo de un pozo que
atraviesa estratos de temperaturas inferiores a las de la for
mación portadora del petróleo, éste puede espesarse al poner-
se en contacto con la pared fría del pozo, lo cual interfiere
con su transporte a la superficie. Si se interrumpe temporal-
20 mente la producción, el petróleo puede incluso solidificar
por completo, lo cual implica problemas graves cuando se rea-
nuda la producción.

Quando se almacena el petróleo en tanques que no
están dotados de dispositivos de calentamiento o de aislamiento
25 to térmico, el petróleo en contacto con las paredes y el fon-
17.6.68.



do fríos del tanque se enfriará y, como resultado, podrá espe
sarse. Esto conduce a dificultades en el bombeo del petróleo
del tanque; de hecho, de este modo pueden quedar como residuo
cantidades considerables de petróleo espesado, lo cual reduce
5 la capacidad efectiva del tanque.

Este problema adquiere aún mayor importancia durante
te el transporte de petróleo crudo parafinoso en petroleros
sin calentamiento, donde las paredes de los compartimientos es
tán formadas en parte por el casco del buque, que está en con
10 tacto directo con el agua fría del mar. Grandes cantidades de
petróleo espesado que quedan como residuo cuando se descarga
el buque, reducen la capacidad de carga útil del mismo; por
otra parte, los cargamentos posteriores de petróleo crudo pue
den resultar contaminados.

15 Las peores propiedades de flujo del petróleo a me-
nor temperatura pueden también interferir considerablemente
con el transporte del crudo a través de un oleoducto, bien sea
por bombeo o por flujo bajo la influencia de las diferencias
de presión o de altura existentes.

20 Cuando se bombean petróleos crudos parafinosos a
través de un oleoducto, pueden acumularse elevadas resisten-
cias a fluir, obligando así a una potencia de bombeo muy alta.
Esto puede conducir a un elevado coste de transporte, particular
lamente en los oleoductos de gran longitud. Si la resistencia
25 es muy alta, la presión de descarga utilizable de la bomba o
17.6.68.



la máxima presión permisible determinada por la solidez o resistencia mecánica de la tubería pueden ser insuficientes, de tal modo que el crudo no pueda ser bombeado.

Si se interrumpe el bombeo mientras el petróleo
5 crudo parafinoso se encuentra en el oleoducto, el petróleo, que en muchos casos está más caliente que los alrededores, se enfriará. La parafina separada durante el enfriamiento puede formar libremente una estructura espacial, la cual puede extenderse por toda la sección transversal de la tubería y re-
10 quiere una presión de bombeo muy alta para ser disgregada. Si dicha presión excede de la presión de descarga disponible o permisible, el transporte no podrá reanudarse.

Cuando un petróleo crudo parafínico se bombea a través de un oleoducto, lo mismo que cuando se encuentra en re-
15 poso, el petróleo puede solidificar en la pared fría de la tubería formando un depósito, el cual queda como residuo. Esto reduce la capacidad del oleoducto y entraña el riesgo de contaminación de cargas subsiguientes de crudo que hayan de bombearse por el mismo.

20 Ciertas operaciones del refino del petróleo crudo, tales como la separación de agua o de sedimentos, por ejemplo mediante sedimentación, centrifugación, filtración o aglutina-
ción, requieren que el petróleo sea un líquido flúido. Si, de-
bido a la presencia de parafina cristalizada, el flujo del pe-
25 tróleo es insuficiente, existe la posibilidad de que estas
17.6.68.



operaciones no puedan realizarse en absoluto o sólo en extensión limitada.

5 Son deseables buenas propiedades de flujo de un petróleo crudo, no sólo para el transporte y el almacenamiento, sino también por muchas otras razones. En relación con esto, por ejemplo, puede hacerse mención de la toma de muestras, la transmisión de señales de presión a lo largo de líneas estrechas, y el funcionamiento correcto del equipo automático instalado en refinerías y a lo largo de los oleoductos para propó-
10 sitos tales como las medidas de temperatura y de densidad.

Como se deduce de lo anterior, las propiedades de flujo de un petróleo crudo desempeñan una función importante tanto durante la producción como durante el almacenamiento, el transporte y el refinado del crudo. Es por tanto muy importante
15 reducir al mínimo el efecto adverso de la parafina sobre las propiedades de flujo del petróleo.

Para predecir el comportamiento de flujo de un petróleo crudo en condiciones de operación, se efectúan determinaciones en escala de laboratorio de magnitudes que pueden con-
siderarse como características del comportamiento de flujo del
20 petróleo, a saber, punto de fluidez crítica, viscosidad y esfuerzo de deformación. El punto de fluidez crítica o punto de descongelación es un criterio de la mínima temperatura permisi-
ble durante el almacenamiento o el transporte, o durante una po-
sible interrupción del transporte. El esfuerzo de deformación da
25 una impresión de los esfuerzos de cizallamiento que pueden es-

17.6.68.



perarse si un petróleo en reposo ha de ponerse nuevamente en movimiento. La viscosidad está relacionada particularmente con la resistencia que experimenta el petróleo durante el bombeo.

En general, puede decirse que a medida que un petróleo o aceite crudo tiene un punto de fluidez crítica más bajo, un menor esfuerzo de deformación y una viscosidad más baja, será tanto más fácilmente manipulable en la práctica.

Se ha encontrado recientemente que las propiedades de flujo de los petróleos crudos parafinosos pueden mejorarse de un modo sencillo añadiendo al aceite una pequeña cantidad de compuestos polímeros con una estructura especial. En efecto, se ha demostrado que polímeros que contienen cadenas laterales hidrocarbonadas alifáticas con un mínimo de 14 átomos de carbono, los cuales polímeros pueden considerarse obtenidos por polimerización de compuestos olefinicamente insaturados, son incluso a baja concentración capaces de efectuar un considerable descenso en el punto de fluidez crítica, esfuerzo de deformación y viscosidad de los petróleos crudos parafinosos.

Por tanto, la invención hace referencia a una composición de petróleo crudo que comprende un petróleo crudo parafinoso y polímeros que contienen cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos con un mínimo de 14 átomos de carbono, polímeros que pueden considerarse obtenidos por polimerización de compuestos olefinicamente insaturados.

Por razones de brevedad, los términos "cadenas hi
17.6.68.



drocarbonadas largas" y "cadenas laterales hidrocarbonadas largas" se utilizarán en lo sucesivo para designar cadenas de hidrocarburos alifáticos y cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos con un mínimo de 14 átomos de carbono, respectivamente.

5 Como los polímeros a que se refiere la invención son capaces de mejorar las propiedades de flujo de los petróleos crudos parafinosos, los problemas antes mencionados, que surgen durante la producción, almacenamiento, transporte y re
10 fino de los petróleos crudos parafinosos debido a un flujo insuficiente, pueden resolverse perfectamente por incorporación de estos polímeros al crudo parafinoso. A continuación se considerarán con más detalle algunos aspectos de la invención.

 Cuando se transporta en buques un petróleo crudo
15 parafinoso, es costumbre mantener el cargamento durante el transporte a una temperatura elevada, por ejemplo por medio de serpentines de vapor. La invención ofrece la posibilidad de transportar por barco petróleos crudos parafinosos sin que sea necesario calentar durante el viaje. Esto significa, no sólo
20 una economía apreciable para los buques cisterna actuales, en los cuales la energía disponible puede así utilizarse en su totalidad para propulsar la nave, sino una particular economía en la construcción de nuevos petroleros, en cuyo caso podrá omitirse la instalación del costoso equipo para el calentamiento
25 to de la carga. A pesar del transporte en frío, pueden conseguirse
17.6.68.



guirse unas pérdidas bajas en la descarga. El transporte por barco de petróleos crudos parafinosos que contengan polímeros sin ayuda de calentamiento, conforme a la invención presente, permite el empleo de mayores caudales de bombeo en la descarga.

5

Una de las más graves interrupciones que pueden presentarse durante el transporte de petróleo crudo a través de un oleoducto consiste en la obstrucción de la tubería después del bombeo a temperaturas bajas o después de que el acei
10 te haya permanecido detenido en la conducción. Este riesgo no es en absoluto imaginario, particularmente cuando se bombean petróleos crudos parafinosos. En conexión con esto, los crudos a transportar por oleoductos han de cumplir severas exigencias en lo que se refiere a propiedades de flujo. Esta ha sido la
15 razón de que en el pasado se rechasen en cuanto al transporte por oleoducto diversos petróleos crudos parafinosos, por lo que dichos crudos hubieron de ser transportados de un modo di
ferente. La presente invención, que tiene por objeto mejorar las propiedades de flujo de los petróleos crudos parafinosos,
20 es de un modo preeminente considerablemente adecuada para reducir cualesquiera riesgos durante el transporte de tales cru
dos. La invención no sólo presenta la posibilidad de reducir la potencia de bombeo requerida, lo cual reducirá a su vez el coste del bombeo, sino que por su aplicación puede aumentarse
25 la capacidad de transporte de la línea para una misma poten-

17.6.68.



cia de bombeo. Los petróleos crudos parafinosos que hasta ahora se consideraban inaceptables para su transporte por oleoducto debido a sus propiedades de flujo, pueden ahora hacerse adecuados para esta finalidad por aplicación de la invención.

5 En comparación con las técnicas conocidas que hacen los petróleos crudos parafinosos adecuados para el transporte por oleoducto, que implican la dilución del crudo parafinoso con una cantidad relativamente grande de un aceite flúido con un bajo contenido en parafina, el método presente pre-
 10 senta la ventaja de que, puesto que sólo se precisan cantidades muy pequeñas de polímero para alcanzar el objetivo que se persigue, el petróleo crudo parafinoso en cuestión llega, hablando prácticamente, en su condición original al lugar de des-
 15 tino. De este modo se elimina el uso de aceites transportadores, que después no se pueden separar del aceite original y pueden dar lugar así a una contaminación indeseable.

 Algunos de los polímeros a que se refiere la inven-
 ción tienen la propiedad característica de permanecer como ta-
 20 bles en el residuo de la destilación del crudo, y son capaces también de mejorar las propiedades de flujo de dicho residuo de destilación. Este es un aspecto importante de la invención, dado que estos residuos se emplean, por ejemplo, como fuel oil para fines de calentamiento y como combustible para motores
 25 diesel de baja velocidad. En estas aplicaciones, las propiedades de flujo juegan una parte muy importante.

17.6.68.



Con objeto de ser adecuados para su aplicación en relación con la invención, los polímeros deben contener largas cadenas laterales hidrocarbonadas con un mínimo de 14 átomos de carbono. Son preferibles aquellos polímeros cuyas largas cadenas laterales hidrocarbonadas sean no ramificadas y saturadas, es decir polímeros en los que las cadenas laterales hidrocarbonadas, largas, puedan representarse por la fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-$, en la cual $n \geq 12$. Para aplicaciones prácticas, se eligen a poder ser polímeros con largas cadenas laterales hidrocarbonadas, cuyo número de átomos de carbono está comprendido entre 16 y 30, como máximo, y preferiblemente entre 18 y 26 como máximo.

Los polímeros que pueden emplearse como depresores del punto de fluidez crítica con arreglo a la invención se componen de una cadena principal constituida por átomos de carbono, cadena principal que lleva unidas largas cadenas laterales hidrocarbonadas. Estas largas cadenas laterales hidrocarbonadas pueden unirse directa o indirectamente a la cadena principal. En el primer caso no existe ningún átomo entre el primer átomo de carbono de la larga cadena lateral hidrocarbonada y el átomo de carbono de la cadena principal al que se une la cadena lateral. Si la larga cadena lateral hidrocarbonada se une indirectamente a la cadena principal, entre el primer átomo de carbono de la larga cadena lateral hidrocarbonada y el átomo de carbono de la cadena principal al que se une la

17.6.68.



6

cadena lateral se intercalan uno o más átomos diversos, tales como de carbono, oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. Se da preferencia a polímeros en los cuales las largas cadenas laterales hidrocarbonadas estén unidas indirectamente a la cadena principal, a través de uno o más átomos de oxígeno y/o carbono. Algunos ejemplos de polímeros en los que las cadenas laterales hidrocarbonadas alifáticas están unidas indirectamente a la cadena principal a través de uno o más átomos de oxígeno y/o carbono son polímeros en los cuales las cadenas laterales hidrocarbonadas alifáticas están unidas a la cadena principal por intermedio de un grupo carboxilo o de un átomo de oxígeno.

La preparación de tales polímeros puede llevarse a cabo fundamentalmente por dos procedimientos. En primer lugar, estos polímeros pueden prepararse por polimerización de compuestos olefinicamente insaturados, de los cuales al menos una parte consiste en compuestos olefinicamente insaturados que contienen, además de un grupo polimerizable $>C=C<$, una larga cadena hidrocarbonada. En lo sucesivo, los compuestos olefinicamente insaturados de este tipo se denominarán compuestos olefinicamente insaturados conteniendo una larga cadena hidrocarbonada. Un segundo procedimiento de preparación de estos polímeros es por polimerización de compuestos olefinicamente insaturados que no contengan ninguna larga cadena hidrocarbonada, y tratamiento posterior del polímero mediante el cual se introducen estas largas cadenas hidrocarbonadas en el polímero como

17.6.68.



1 cadenas laterales.

Los polímeros aplicables como depresores del punto de fluidez crítica conforme a la invención pueden ser homopolímeros o copolímeros.

5 Si la preparación se realiza por polimerización directa, es decir, sin tratamiento posterior, el material a polimerizar deberá contener invariablemente compuestos olefínicamente insaturados con largas cadenas hidrocarbonadas. Cuando se preparan homopolímeros de este modo, el material de par
10 tida es un sólo monómero olefínicamente insaturado específico con una larga cadena hidrocarbonada. Cuando se preparan copolímeros de este modo, el material de partida es una mezcla de monómeros que, además de un monómero olefínicamente insaturado
15 o más monómeros distintos al primero que pueden contener o no una larga cadena hidrocarbonada.

Si la preparación se lleva a cabo por polimerización indirecta, o sea incluyendo un tratamiento posterior, el material a polimerizar no necesita contener compuestos olefínicamente insaturados con largas cadenas hidrocarbonadas. Cuando se preparan homopolímeros de este modo, el material de par
20 tida es un único monómero olefínicamente insaturado específico a partir del cual puede prepararse un polímero que sea adecuado para el tratamiento posterior deseado. Cuando se preparan
25 de este modo copolímeros, el material de partida es, por ejem
17.6.68.



6

5 plo, una mezcla de monómeros, que, además de un monómero específico a partir del cual pueda prepararse un polímero que resulte adecuado para el tratamiento posterior deseado, contiene uno o más monómeros distintos al primero que pueden con-

10 tener o no una larga cadena hidrocarbonada.
El peso molecular de los polímeros aplicables como mejoradores de flujo conforme a la invención puede variar entre amplios límites. Para aplicación en la práctica es preferible elegir polímeros cuyo peso molecular medio (número correspondiente al promedio de M_n) esté comprendido entre 1.000 y 1.000.000, y más en particular entre 4.000 y 100.000.

15 Dependiendo de la naturaleza de las parafinas presentes en el petróleo crudo, puede ser preferible incorporar en este crudo polímeros objeto de la invención, en los cuales las largas cadenas laterales hidrocarbonadas difieren en longitud de cadena por un cierto número de átomos de carbono.

20 Algunos ejemplos de compuestos olefínicamente insaturados que contienen largas cadenas hidrocarbonadas, adecuados para la preparación de los polímeros objeto de la invención, son ésteres vinílicos y ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos saturados, tales como los ésteres vinílicos y los ésteres alílicos del ácido araquídico y del ácido behénico; alquil-ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, tales como el acrilato de n-octadecilo y el metacrilato de n-eicosi-
25 lo, alquil-amidas de ácidos monocarboxílicos insaturados tales
17.6.68.



como la n-eicosil acrilamida y la n-docosil metacrilamida; dialquil-ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como el maleato de di-n-octadecilo y el fumarato de di-n-tetracosilo; dialquil-amidas de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como la di-n-eicosilmaleico diamida y la di-n-docosilfumárico diamida; imidas de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como la imida del ácido n-octadecilmaleico y la imida del ácido n-eicosilmaleico; alquilvinil éteres, tales como el éter n-docosilvinílico y el éter n-tetracosilvinílico; y mono-olefinas tales como el 1-octacoseno y el 1-docoseno.

Algunos ejemplos de compuestos olefínicamente insaturados que no poseen largas cadenas hidrocarbonadas y por medio de los cuales pueden copolimerizarse los compuestos que poseen tales largas cadenas hidrocarbonadas son, por ejemplo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, tales como el acetato (?) de vinilo; alquil-ésteres de ácidos insaturados mono- y dicarboxílicos, tales como el metacrilato de metilo y el maleato de dietilo; alquil-vinil éteres, tales como el éter octil-vinílico, y mono-olefinas, tales como el etileno y el isobutileno.

Algunos ejemplos de polímeros obtenidos por polimerización directa de compuestos olefínicamente insaturados de los cuales al menos una proporción se compone de compuestos olefínicamente insaturados con largas cadenas hidrocarbonadas, son, por ejemplo: Copolímeros de vinil-ésteres de ácidos mono

17.6.68.



carboxílicos saturados entre sí.

Copolímeros de alil-ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados entre sí.

5 Homopolímeros de alquil-ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados.

Copolímeros de alquil-ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados entre sí.

10 Copolímeros de alquil-ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con dialquil-ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados o con mono-olefinas.

Homopolímeros de dialquil-ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados.

Copolímeros de dialquil-ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados con mono-olefinas.

15 Homopolímeros de éteres alquil-vinílicos.

Copolímeros de éteres alquil-vinílicos entre sí.

Si los polímeros son copolímeros, pueden estar constituidos por dos o más de dos monómeros diferentes.

20 Como ejemplos de terpolímeros pueden citarse los terpolímeros obtenidos por copolimerización de un éster vinílico de un ácido monocarboxílico saturado con un dialquil-éster de un ácido dicarboxílico insaturado y un alquil-éster de un ácido monocarboxílico insaturado.

25 Algunos ejemplos de polímeros obtenidos por polimerización de compuestos olefínicamente insaturados que no con
17.6.68.



46 JUL

tienen largas cadenas hidrocarbonadas y en los que, por tratamiento posterior del polímero, se introducen en el mismo largas cadenas hidrocarbonadas en forma de cadenas laterales, son los siguientes:

5 Copolímeros de ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos dicarboxílicos o anhídridos de los mismos con mono-olefinas, vinil-ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados o dialquil-ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, los cuales polímeros se han tratado posteriormente con un alcohol alifático que contenga una larga cadena hidrocarbonada.

Homopolímeros de alcoholes insaturados, los cuales polímeros se han tratado posteriormente con un ácido carboxílico alifático o un cloruro carboxílico alifático que contenga una larga cadena hidrocarbonada.

15 Homopolímeros de alquil-ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, o copolímeros de alquil-ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados entre sí o con mono-olefinas, los cuales polímeros se han tratado posteriormente con una amina alifática que contenga una larga cadena hidrocarbonada.

20 Copolímeros de anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados con mono-olefinas u otros compuestos olefinicamente insaturados, los cuales polímeros han sido tratados posteriormente con una amina alifática que contenga una larga cadena hidrocarbonada.

25 Aunque los polímeros que contienen cadenas laterales.
17.6.68.



L 6

les hidrocarbonadas alifáticas con un mínimo de 14 átomos de carbono y que pueden considerarse obtenidos por polimerización de compuestos olefinicamente insaturados, son en general adecuados para mejorar las propiedades de flujo de los petróleos crudos parafinosos, se da preferencia a polímeros que puedan considerarse obtenidos por polimerización de compuestos olefinicamente insaturados que consistan, al menos parcialmente, en compuestos alifáticos olefinicamente insaturados que contengan una cadena hidrocarbonada saturada con un mínimo de 14
5 10 átomos de carbono.

Pueden obtenerse resultados favorables por aplicación de los polímeros que se mencionan a continuación:

Homo- o copolímeros de alquil-ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, tales como los homo- o copolímeros de alquil-ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, en particular los homo- o copolímeros de los acrilatos de alquilo. Ejemplos de homopolímeros muy adecuados de acrilatos de alquilo son los homopolímeros de acrilato de n-tetradecilo, homopolímeros de acrilato de n-hexadecilo, homopolímeros de acrilato de n-octadecilo y homopolímeros de acrilato de n-eicoseilo.
15 20

Homo- o copolímeros de éteres alquil-vinílicos, en particular homopolímeros de éter n-octadecil-vinílico.

Copolímeros de una mono-olefina y un dialquil-éster de un ácido dicarboxílico insaturado con un mínimo de 14
25 17.6.68.



6

átomos de carbono en los grupos alquílicos, en particular copolímeros de etileno y maleato de di-n-octadecilo.

5 Homo- o copolímeros de vinil-ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, en particular copolímeros de vinil-ésteres de ácidos grasos de aceite de semilla de colza hidrogenado.

10 Se da preferencia a homo- o copolímeros de alquil-ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, tales como homo- o copolímeros de alquil-ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, en particular homo- o copolímeros de acrilatos de alquilo. Los más preferidos son los homo- o copolímeros de acrilato de alquilo que contengan de 18 a 26 átomos de carbono en el grupo alquílico, en particular un homopolímero de acrilato de n-octadecilo y un homo- polímero de acrilato de
15 n-eicosilo.

20 La concentración en la que pueden aplicarse los polímeros puede variar entre amplios límites, dependiendo de la naturaleza, estructura y peso molecular del polímero a emplear, de la naturaleza y cantidad de las parafinas presentes en el petróleo crudo, y de la mejora que se pretenda en las propiedades de flujo. En algunos casos, una cantidad de 0,001 % en peso, calculada sobre la composición del petróleo crudo, es ya suficiente para alcanzar la mejora deseada en las propiedades de flujo. En la mayoría de los casos, una cantidad
25 de 2,0 % en peso es ampliamente suficiente. Preferiblemente, 17.6.68.



se incorpora en el petróleo crudo una cantidad de los polímeros comprendida entre 0,002 % en peso y 0,2 % en peso.

Los presentes polímeros se han designado hasta ahora en la especificación como mejoradores de flujo de los

5 petróleos crudos parafinosos. Sus características incluyen propiedades que rebajan el punto de fluidez crítica, la viscosidad y el esfuerzo de deformación de los petróleos crudos parafinosos. Con relación a cada una de estas propiedades por separado pueden, si se desea, designarse también como depresores del

10 punto de fluidez crítica, depresores de viscosidad y depresores del esfuerzo de deformación. En relación con esto debe observarse que, en general, un compuesto se puede considerar perteneciente a la clase de los depresores del punto de fluidez crítica solamente si es capaz de conseguir un descenso en el

15 punto de fluidez crítica de 62°C como mínimo cuando se aplica en una concentración de 0,2 % en peso como máximo.

El petróleo crudo parafinoso al que pueden incorporarse los polímeros objeto de la invención, puede componerse de un sólo petróleo crudo parafinoso o de una mezcla de petró-

20 leos crudos parafinosos. Si se desea, los polímeros pueden incorporarse también en mezclas que se compongan de uno o más petróleos crudos parafinosos y uno o más crudos no-parafinosos.

Los presentes polímeros, que son particularmente importantes como aditivos para facilitar el transporte de los

25 petróleos crudos parafinosos a lo largo de oleoductos, en bu-

17.6.68.



ques-tanque o por otros medios, pueden también emplearse con gran provecho en los pozos de petróleo que produzcan crudo pa rafinoso a fin de impedir la formación de depósitos parafinosos o para disolver tales depósitos formados en las paredes del po zo.

5

A continuación se esclarecerá más la invención con ayuda de los siguientes ejemplos.

Se han aplicado siete polímeros comprendidos en la invención en los seis petróleos crudos siguientes, a diversas concentraciones diferentes.

10

Petróleo crudo I

Un petróleo crudo procedente de América del Sur, con una viscosidad cinemática de 8,8 cS a 37,8°C, un contenido de parafina de 9,7 % en peso (punto de solidificación de la parafina 58,5°C), un punto de fluidez crítica de -10°C, de terminado conforme al método A, y un punto de fluidez crítica de -4°C, determinado conforme al método C.

15

Petróleo crudo II

Un petróleo crudo procedente de América del Sur, con una viscosidad cinemática de 1,82 cS a 60°C, un contenido de parafina de 17,5 % en peso (punto de solidificación de la parafina 54,5°C), un punto de fluidez crítica de 26°C, determinado conforme al método A, y un punto de fluidez crítica de 29°C, determinado conforme al método C.

20

17.6.68.



Petróleo crudo III

Un petróleo crudo procedente del Norte de Africa, con una viscosidad cinemática de 5,13 cS a 37,8°C, un contenido de parafina de 7,0 % en peso (punto de solidificación de la parafina 58,0°C), un punto de fluidez crítica de -4°C, determinado conforme al método A, y un punto de fluidez crítica de +2°C, determinado conforme al método C.

Petróleo crudo IV

Un petróleo crudo procedente del Norte de Africa, con una viscosidad cinemática de 3,66 cS a 37,8°C, un contenido de parafina de 7,8 % en peso (punto de solidificación de la parafina 51,5°C), un punto de fluidez crítica de +2°C, determinado conforme al método A, y un punto de fluidez crítica de +5°C, determinado conforme al método C.

Petróleo crudo V

Un petróleo crudo procedente del Africa Occidental, con una viscosidad cinemática de 15,0 cS a 50°C, un contenido de parafina de 17,8 % en peso (punto de solidificación de la parafina 56,0°C), un punto de fluidez crítica de 20°C, determinado conforme al método B, y un punto de fluidez crítica de 32°C, determinado conforme al método D.

Petróleo crudo VI

Un petróleo grupo procedente del Africa Occidental, con una viscosidad cinemática de 2,70 cS a 50°C, un contenido de parafina de 7,0 % en peso (punto de solidificación en la pa
17.6.68.



1
rafina 54,0°C), un punto de fluidez crítica de 11°C, determina
do conforme al método A, y un punto de fluidez crítica de 14°C,
determinado conforme al método C.

5 En lo que se refiere a los métodos para la determi
nación del punto de fluidez crítica de los petróleos crudos pa
rafinosos, debe tenerse presente también lo que sigue.

El punto de fluidez crítica de un petróleo crudo
parafinoso depende frecuentemente del previo tratamiento térmi
co a que se haya sometido el aceite.

10 Sobre la base de si se efectúa o no un tratamiento
térmico previo, los métodos adecuados para la determinación
del punto de fluidez crítica de los petróleos crudos parafino-
sos pueden dividirse en dos grupos, a saber:

- 15 (1) métodos según los cuales el punto de fluidez crítica se de
termina sobre una muestra que no se somete a ningún calen-
tamiento antes de la determinación;
- (2) métodos según los cuales se calienta la muestra a 46°C in-
mediatamente antes de la determinación.

20 Si bien el tratamiento térmico conduce en algunos
casos a un punto de fluidez crítica más alto, es quizás menos
realista, dado que el petróleo crudo de que se trate no se so-
mete a este ciclo térmico en la práctica real.

De los ejemplos que se describen en esta solicitud
de patente se deduce evidentemente que los polímeros objeto de
25 la invención son capaces de rebajar el punto de fluidez críti-
17.6.68.



6

ca en un sentido general, esto es, con independencia de si se lleva a cabo o no el tratamiento térmico previo.

Los métodos de determinación del punto de fluidez crítica A, B, C, y D, mencionados en los ejemplos, fueron como sigue:

5

Método A

Se calientan dos muestras de un petróleo crudo a 65°C, a cuya temperatura se añade la cantidad deseada de polímero a una de las muestras. Después de enfriar las muestras a la temperatura ambiente, se determina el punto de fluidez crítica tal como se describe en ASTM D 97-66/IP 15/67, pero sin efectuar el recalentamiento a 46°C.

10

Método B

Tal como se ha descrito en el caso del método A, pero leyendo en la primera línea de éste 100°C en vez de 65°C.

15

Método C

Se calientan dos muestras de un petróleo crudo a 65°C, a cuya temperatura se añade la cantidad deseada de polímero a una de las muestras. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente, se mantienen las muestras a la temperatura ambiente durante 24 horas como mínimo. Posteriormente, se determina el punto de fluidez crítica tal como se describe en ASTM D 97-66/IP 15/67. Este punto de fluidez crítica se conoce normalmente como el punto de fluidez crítica ASTM máximo o el punto de fluidez crítica IP máximo.

20

25

17.6.68.



Método D

Tal como se describe en el caso del método C, pero leyendo en su primera línea 100°C en lugar de 65°C.

Los resultados de los experimentos se dan en la Tabla I, en la que se especifica el número de grados Centígrados en que se hace descender el punto de fluidez crítica conforme a cualquiera de los métodos A-D después de la adición de los diversos polímeros.

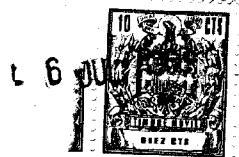
A fines de comparación se ensayaron como depresores del punto de fluidez crítica en el petróleo crudo III dos polímeros semejantes (un poli(metacrilato de n-C₁₀ alquilo) y un poli(metacrilato de n-C₁₂ alquilo)). Los resultados de estos experimentos (con polímeros que quedan fuera del alcance de la presente invención) se presentan también en la Tabla I.

Esfuerzo de deformación

Se calienta a 65°C una muestra de petróleo crudo, a cuya temperatura se incorpora a la muestra la cantidad deseada de polímero. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente, se llena con el aceite a ensayar un tubo metálico en U de 54 cm de longitud y 3,8 mm de diámetro interior. A continuación, el aceite contenido en el tubo se enfría a la temperatura de determinación, después de lo cual se eleva gradualmente la presión sobre una de las ramas del tubo en U.

Para calcular el esfuerzo de deformación se utiliza la presión (P₀) a la que se observa por primera vez flujo

17.6.68.



del aceite. El esfuerzo de deformación (definido como el esfuerzo cizallante requerido para poner en movimiento un aceite con gelado) se calcula a partir del valor observado P_0 , con ayuda de la ecuación:

5

$$\tau_0 = \frac{P_0 D}{4 L},$$

donde:

- τ_0 = esfuerzo de deformación, din/cm^2
- 10 P_0 = presión a la que se observa por primera vez el flujo, din/cm^2
- D = diámetro del tubo, cm
- L = longitud del tubo, cm

El esfuerzo de deformación de una muestra del petróleo crudo VI a la que se había incorporado un 0,005 % en peso de poli(acrilato de $n\text{-C}_{18}$ alquilo), se determinó a dos temperaturas diferentes del modo descrito arriba, y se comparó con el esfuerzo de deformación de una muestra del mismo petróleo crudo que se había sometido a un tratamiento térmico previo similar sin incorporación de aditivo alguno. Los resultados obtenidos se dan a continuación.

20

Petróleo crudo VI:

esfuerzo de deformación a 80C: 302 din/cm^2

Petróleo crudo VI + 0,005 % en peso de poli(acrilato de $n\text{-C}_{18}$ alquilo):

25

17.6.68.



esfuerzo de deformación a 8°C: $< 10 \text{ din/cm}^2$
esfuerzo de deformación a 0°C: 17 din/cm^2

17.6.68.

17.6.68.

TABLA I
Depresión del punto de fluidez crítica en °C

Tipo de petróleo crudo	I		II		III		IV		V		VI				
	C	A	C	A	C	A	C	A	B	D	A	C			
Método de determinación del punto de fluidez crítica	0,01	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,05	0,01	0,01	0,005	0,01	0,005	0,025
Concentración del polímero, % en peso	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,025	0,01	0,025	0,01	0,005	0,025
Tipo de polímero															
homopolímero de acrilato de n-C ₁₄ alquilo			6				6								
homopolímero de acrilato de n-C ₁₆ alquilo, M _n = 24.900	>9				9		9							21	24
homopolímero de acrilato de n-C ₁₈ alquilo, M _n = 23.900	9	12	9	12	>9		12	>15	9	15	9	12	21	12	>27
homopolímero de acrilato de n-C ₂₀ alquilo, M _n = 24.900	6	12	12	>9			>15	15	>18	15	18	12	>24		>27
copolímero etileno/maleato de di-n-C ₁₈ alquilo, relación molar 1:1, M _n = 10.000														15	
homopolímero de éter n-C ₁₈ alquil-vinílico, M _n = 2150						12								6	9



17.6.68.

TABLA I (Continuación)
Depresión del punto de fluidez crítica en $^{\circ}\text{C}$

Tipo de petróleo crudo	I		II		III		IV		V		VI						
	C	A	C	A	C	A	C	A	B	D	A	C					
Método de determinación del punto de fluidez crítica	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,05	0,01	0,025	0,01	0,005	0,025	0,01	0,025
Concentración del polímero, % en peso	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,01	0,025	0,05	0,01	0,025	0,01	0,005	0,025	0,01	0,025
Tipo de polímero																	
copolímero de vinil-ésteres de ácidos grasos de aceite de semilla de colza hidrogenado (30% C ₁₈ ; 35% C ₂₀ ; 35% C ₂₂)																	
homopolímero de metacrilato de n-C ₁₀ alquilo, M _n = 25.000					0												
homopolímero de metacrilato de n-C ₁₂ alquilo, M _n = 25.000					0												





Comportamiento durante la destilación

A dos muestras del petróleo crudo VI (punto de fluidez crítica determinado según el método A, +11°C) se añadió un 0,03 % en peso de poli(acrilato de n-C₁₈ alquilo) y un 0,03 % en peso de poli(acrilato de n-C₂₀ alquilo), respectivamente. En cada caso, el punto de fluidez crítica, determinado conforme al método A, descendió a -19°C.

Con objeto de determinar el comportamiento de los polímeros durante la destilación, se preparó un residuo 300°C + conforme a ASTM D 86-66 (destilación atmosférica hasta una temperatura de vapores máxima de 300°C) a partir del petróleo crudo sin tratar y de las dos muestras del crudo a las que se había añadido el polímero.

Los residuos presentaron los siguientes puntos de fluidez crítica (determinados conforme a ASTM D 97-66).

Residuo del petróleo crudo VI sin tratar	p. f. c. máximo 38°C	■
	p. f. c. mínimo 35°C	
Residuo del petróleo crudo VI + 0,03 % en peso de poli(acrilato de n-C ₁₈ alquilo)	p. f. c. máximo 32°C	
	p. f. c. mínimo 17°C	
Residuo del petróleo crudo VI + 0,03 % en peso de poli(acrilato de n-C ₂₀ alquilo)	p. f. c. máximo 23°C	
	p. f. c. mínimo 17°C	

Viscosidad

Dado que los petróleos crudos parafinosos se comportan a

■ p. f. c. = punto de fluidez crítica



temperaturas bajas como líquidos no-Newtonianos, la viscosidad de tales aceites puede determinarse de una manera realista solamente en un viscosímetro en el que el esfuerzo cizallante o la intensidad de cizallamiento puedan ajustarse entre límites estrechos y mantenerse constantes. Muy adecuado para determinar viscosidades de petróleos crudos parafinosos es el Viscosímetro Portátil Ferranti, Modelo VL, un viscosímetro del tipo de intensidad de cizallamiento constante, conocido por viscosímetro coaxial-cilíndrico de Couette.

Una muestra del petróleo crudo se calienta a 65°C, a cuya temperatura se añade a la muestra la cantidad deseada de polímero. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se llena el depósito del viscosímetro con el aceite a ensayar.

Se determinó del modo indicado arriba la viscosidad de una muestra de petróleo crudo VI a la que se había incorporado un 0,005 % en peso de poli(acrilato de n-C₁₈ alquilo), y se comparó con la viscosidad de una muestra de petróleo crudo VI que se había sometido a un análogo tratamiento térmico previo sin aditivo alguno. Los resultados obtenidos se indican seguidamente.

Petróleo crudo VI

Viscosidad de equilibrio a 50°C y para una intensidad de cizallamiento de 318 seg⁻¹ = 30 cP.

Petróleo crudo VI + 0,005 % en peso de poli(acrilato de n-C₁₈ alquilo)

17.6.68.

6 JUL



Viscosidad de equilibrio a 50°C y para una intensidad de cizallamiento de $318 \text{ seg}^{-1} = 12 \text{ cP}$.

Propiedades desemulsionantes

Se estudió la influencia de las propiedades desemulsionantes de los presentes polímeros sobre las emulsiones de petróleo crudo y agua por medio del siguiente experimento.

Se calentó una muestra de petróleo crudo a 65°C, temperatura a la cual se añadió la cantidad deseada de polímero. Seguidamente se enfrió el aceite a 18°C, a una velocidad de 3°C por minuto. Por último, se emulsionó el aceite con 1 parte de agua por cada 4 partes de petróleo. El agua contenía 1,5 % en peso de NaCl y 0,34 % en peso de NaHCO_3 . Se evaluaron las propiedades desemulsionantes del aceite sobre la base de la cantidad de agua separada de la emulsión después de un tiempo dado (expresada como porcentaje de la cantidad de agua añadida).

En este experimento, se comparó una muestra de petróleo crudo VI a la que se había añadido 0,005 % en peso de poli(acrilato de n-C₁₈ alquilo), con una muestra del mismo petróleo crudo VI sin polímero. Los resultados se dan a continuación.

17.6.68.



	% de agua separada	
	después de 24 horas	después de 48 horas
5 Petróleo crudo VI	0	0
5 Petróleo crudo VI + 0,005 % en peso de poli(acrilato de n-C ₁₈ alquilo)	16	42

10 Para determinar la influencia de los presentes polímeros sobre la facilidad de bombeo del petróleo crudo parafinoso en las condiciones prácticas, se realizaron ciertas pruebas en campo. El aceite utilizado para este fin fue un crudo parafinoso del Norte de Africa con una viscosidad cinemática de 8,5 cS a 50°C, un contenido de parafina de 14,0 % en peso (punto de solidificación de la parafina 56°C) y un punto de fluidez crítica máximo ASTM de +23°C (petróleo crudo VII). Dos cargamentos de este crudo fueron transportados desde el Norte de Africa a Europa Occidental por un petrolero de 50.000 toneladas.

20 1^{er} viaje

20.000 toneladas de petróleo crudo VII aditivado sin calentar, y 30.000 toneladas de petróleo crudo VII no aditivado sin calentar. El mejorador de flujo utilizado fue 0,015 % en peso de poli(acrilato de n-C₁₈ alquilo).

25 Temperatura durante la carga en el N. de Africa: 37,8°C.
17.6.68.



Temperatura del cargamento a su llegada a Europa Occidental:
23,9°C.

Velocidad media de enfriamiento: 1,6°C por día.

Propiedades del aceite sin aditivar

5 (a) Punto de fluidez crítica real: 20°C. (El punto de fluidez crítica real se determina tal como se describe en ASTM D 97-66/IP 15/67, pero sin el recalentamiento a 46°C)

(b) Esfuerzo de deformación

10

Temperatura de ensayo °C	Esfuerzo de deformación din/cm ²
13,1	83
9,8	286
7,1	900

15

(c) Viscosidad (viscosímetro Ferranti)

20

relación de cizallamiento, seg ⁻¹	temperatura de ensayo, °C		
	36,9	318	628
22,1	113 cP	44 cP	39 cP
18,9	154 cP	56 cP	>47 cP
15,8	196 cP	64 cP	>47 cP

25

17.6.68.



Nota: Los valores del esfuerzo de deformación y de la viscosidad (viscosímetro Ferranti) para el petróleo crudo VII mencionado en esta solicitud de patente se determinaron como se describe en las páginas 16 y 18 para el petróleo crudo VI, pero sin calentar a 65°C.

5

Propiedades del aceite aditivado

(a) Punto de fluidez crítica real: 2°C

(b) Esfuerzo de deformación

10

Temperatura de ensayo °C	Esfuerzo de deformación din/cm ²
9,8	17
7,1	43
3,8	54
0,0	74

15

(c) Viscosidad (viscosímetro Ferranti)

20

relación de cizallamiento, seg ⁻¹	temperatura de ensayo, °C		
	36,9	164	628
21,4	56 cP	34 cP	32 cP
18,3	82 cP	46 cP	37 cP
15,5	110 cP	52 cP	41 cP
9,7	159 cP	69 cP	>47 cP
5,2	223 cP	87 cP	>47 cP

25

17.6.68.

6 JUL



5 Cuando se cargó el buque en el Norte de Africa para el 1^{er} viaje, se tomaron tres muestras del petróleo crudo VII. Dos de estas muestras se aditivaron con polímeros conforme a la invención; la tercera muestra no se aditivó. Las muestras se pusieron en frascos Dewar, los cuales se guardaron durante el viaje en una caja de madera aislada térmicamente. A su llegada a Europa Occidental, las muestras se mantuvieron en un recinto cerrado a una temperatura de 13°C aproximadamente. Después de mantenerlas en estas condiciones durante cerca de 10 1 semana, se determinaron el esfuerzo de deformación y la viscosidad de las muestras. Los resultados se dan a continuación.

Muestra 1: petróleo crudo VII.

Muestra 2: petróleo crudo VII + 0,02 % en peso de poli(acrilato de n-C₁₈ alquilo).

15 Muestra 3: petróleo crudo VII + 0,02 % en peso de poli(acrilato de n-C₂₀ alquilo).

(a) Esfuerzo de deformación (temperatura de ensayo 50°C).

Muestra 1: 467 din/cm².

Muestra 2: 398 din/cm².

20 Muestra 3: 143 din/cm².

(b) Viscosidad (viscosímetro Ferranti)

17.6.68.



5

	relación de cizallamiento, seg^{-1}	36,9	164	328
	temperatura de ensayo, $^{\circ}\text{C}$			
Muestra 1	13,6	342 cP	>230 cP	
Muestra 2	13,2	206 cP	90 cP	63 cP
Muestra 3	13,0	131 cP	80 cP	63 cP

10

A la llegada del petrolero a Europa Occidental se hicieron pruebas de reanudación de bombeo con el petróleo crudo aditivado y sin aditivar en un circuito de tubería consistente en 2.000 m de tubo sin aislamiento de 50 cm. de diámetro y 2.000 m de tubo aislado de 30 cm. de diámetro. Las pruebas se realizaron como sigue.

15

El aceite objeto del ensayo se bombeó a su temperatura de llegada en el circuito, después de lo cual se detuvo el bombeo durante varios días (período de paralización), con objeto de que el crudo pudiese enfriarse. Posteriormente se aumentó la presión a la entrada del circuito por medio de una bomba, en escalones sucesivos, hasta que el aceite comenzó a fluir. Se calculó el

20

25

17.6.68.



6

en la sección de la tubería sin aislamiento (esto es, enfriada), por medio de la fórmula antes citada:

$$\tau_o = \frac{P_o D}{4L} .$$

5

Los resultados de las pruebas de reanudación del bombeo se indican a continuación

Pruebas de reanudación del bombeo con crudo sin aditivar y aditivado

10

	crudo sin aditivar	crudo aditivado
Período de paralización, h	78	102
Temperatura media de la tubería no aislada, °C	9	3
Temperatura ambiente, °C	4	0
Caída de presión en la tubería no aislada, kgf/cm ²	6,3	< 0,75
Esfuerzo de deformación referido a la pared del tubo, din/cm ²	400	< 47

15

20

2º Viaje

20.000 toneladas de petróleo crudo VII aditivado sin calentar, y 30.000 toneladas de petróleo crudo VII no aditivado sin calentar. El mejorador de flujo utilizado fue 0,015 % de poli(acrilato de n-C₁₈ alquilo).

25

17.6.68.



Temperatura durante la carga en el N. de Africa: 38,9°C.

Temperatura de la carga a su llegada a Europa Occidental: 25,6°C

Velocidad media de enfriamiento: 1,6°C por día.

Propiedades del aceite sin aditivar

- 5 (a) Punto de fluidez crítica real: 20°C.
- (b) Esfuerzo de deformación

	Temperatura de ensayo °C	Esfuerzo de deformación din/cm ²
10	17,1	118
	13,6	302
	10,4	415

(c) Viscosidad (viscosímetro Ferranti)

	relación de cizallamiento, seg ⁻¹	36,9	164	328
15	temperatura de ensayo, °C			
20	15,0	192 cP		
	22,7	114 cP	57 cP	45 cP

Propiedades del aceite aditivado

- 25 (a) Punto de fluidez crítica real: 2°C

17.6.68.



6

(b) Esfuerzo de deformación

	Temperatura de ensayo °C	Esfuerzo de deformación din/cm ²
5	6,0	37
	1,4	76
	-3,1	206

(c) Viscosidad (viscosímetro Ferranti)

	relación de cizallamiento, seg ⁻¹	36,9	164	328
10	temperatura de ensayo, °C			
15	22,7	37 cP	30 cP	29 cP
	10,2	131 cP	81 cP	65 cP
	4,8	210 cP	119 cP	93 cP

20 Se encontró que la velocidad de descarga del aceite aditivado del petrolero era un 15 % mayor que la del aceite sin aditivar.

25 Después de la descarga del aceite sin aditivar almacenado a su llegada a Europa Occidental en tanques de techo flotante sin calentamiento, quedó como residuo en la pared de
17.6.68.



los tanques una mezcla sólida parafina-aceite. Esto no sucedió con el aceite aditivado.

17.6.68.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 7 de Julio de 1967, bajo el nº 6709453, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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

10 1.-Procedimiento para la preparación de una composición de petróleo crudo caracterizado porque comprende añadir a un petróleo crudo parafinoso polímeros que contienen cadenas laterales hidrocarbonadas alifáticas con un mínimo de 14 átomos de carbono, polímeros que pueden considerarse obtenidos por polimerización de com-
15 puestos olefinicamente insaturados.

20 2.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros pueden considerarse obtenidos por polimerización de compuestos olefinicamente insaturados que se componen al menos parcialmente de compuestos alifáticos olefinicamente insaturados que contienen una cadena hidrocarbonada saturada con un mínimo de 14 átomos de carbono.

25 3.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los polímeros contienen cadenas laterales hidrocarbonadas alifáticas sa-



turadas y no-ramificadas de la fórmula $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ en la que $n \gg 12$.

5 4.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque los polímeros contienen cadenas laterales hidrocarbonadas alifáticas con un mínimo de 16 y un máximo de 30 átomos de carbono.

10 5.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 4, caracterizado porque los polímeros contienen cadenas laterales hidrocarbonadas alifáticas con un mínimo de 18 y un máximo de 26 átomos de carbono.

15 6.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque las cadenas laterales hidrocarbonadas alifáticas de los polímeros se unen indirectamente a la cadena principal a través de uno o más átomos de oxígeno Y/o carbono.

20 7.- Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque los polímeros se han obtenido por polimerización de compuestos olefinicamente insaturados que consisten al menos en parte en compuestos olefinicamente insaturados que contienen además de un grupo polimerizable $>\text{C}=\text{C}<$, una cadena hidrocarbonada alifática con un mínimo de 14 átomos
25 de carbono.



6

8.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el peso molecular medio de los polímeros está comprendido entre 1.000 y 1.000.000.

5

9.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 8, caracterizado porque el peso molecular medio de los polímeros está comprendido entre 4.000 y 100.000.

10

10.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado porque están presentes polímeros que contienen cadenas laterales hidrocarbonadas alifáticas con un mínimo de 14 átomos de carbono, cadenas que difieren en longitud por cierto número de átomos de carbono.

15

11.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 -10, caracterizado porque los polímeros son homo- o copolímeros de alquil-ésteres de ácidos carboxílicos insaturados.

20

12.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 11, caracterizado porque los polímeros son homo- o copolímeros de alquil-ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados.

25

13.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 12, caracterizado porque los polímeros son homo- o copolímeros de acrilatos de alquilo.



6

14.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 13, caracterizado porque los polímeros son homopolímeros de acrilato de n-tetradecilo.

5 15.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 13, caracterizado porque los polímeros son homopolímeros de acrilato de n - exadecilo.

10 16.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 13, caracterizado porque los polímeros son homo- o copolímeros de acrilatos de alquilo con 18-26 átomos de carbono en el grupo alquilo.

17.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 16, caracterizado porque los polímeros son homopolímeros de acrilato de n-octadecilo.

15 18.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 16, caracterizado porque los polímeros son homopolímeros de acrilato de n-eicosilo.

20 19.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque los polímeros son homo-ócopolímeros de ésteres de alquilvervinílicos.

20.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 19, caracterizado porque los polímeros son homopolímeros de éter n-octadecil vinílico.

25 21.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-10 caracterizado porque los

6 JUL



polímeros son copolímeros de una mono-olefina y un dialquil-éster de un ácido dicarboxílico insaturado con un mínimo de 14 átomos de carbono en los grupos alquilo.

5 22.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 21, caracterizado porque los polímeros son copolímeros de etileno y maleato de di-n-octadecilo.

10 23.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque los polímeros son homo-o copolímeros de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados.

24.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 23, caracterizado porque los polímeros son copolímeros de ésteres vinílicos de ácidos grasos de aceite de semilla de colza hidrogenado.

15 25.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-24, caracterizado porque los polímeros están presentes en una cantidad de 0,001 a 2, 0 % en peso.

20 26.-Procedimiento como se reivindica en la reivindicación 25, caracterizado porque los polímeros están presentes en una cantidad comprendida entre 0, 002 y 0, 2% en peso.

25. 27.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 26, caracterizado porque dicha composición se prepara incorporando polímeros



como los definidos anteriormente en un petróleo crudo parafinoso en el lugar de producción del petróleo crudo o cerca del mismo.

5 28.-Procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 - 27, caracterizado porque el petróleo crudo parafinoso es una mezcla de petróleos crudos parafinosos o una mezcla de uno o más petróleos crudos parafinosos con uno o más petróleos crudos no parafinosos.

10 29.-Procedimiento para el transporte de una composición de petróleo crudo, caracterizado porque se transporta, una composición de petróleo crudo como la indicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 -28.

15 30.-Procedimiento como el indicado en la reivindicación 29, caracterizado porque el transporte tiene lugar al menos parcialmente por bombeo.

20 31.-Procedimiento como el indicado en las reivindicaciones 29 ó 30, caracterizado porque el transporte tiene lugar al menos parcialmente a lo largo de un oleoducto.

25 32.-Procedimiento como el indicado en cualquiera de las reivindicaciones 29-31, caracterizado porque el transporte tiene lugar al menos parcialmente por medios móviles de transporte tales como un petrolero, un camión cisterna o un vagón cisterna.



33.-Procedimiento para la preparación de una composición de petróleo crudo.

Tal y como se describe en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 JUL 1968

P.A.

Alberto de Elzabara
Por Poder.

10

15

20

25