



386364

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION P C  
CLASE F 10  
SUBCLASE D

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCEDIMIENTO DE REDUCCION DE PERDIDAS POR FRICCION EN  
FLUIDOS OLEAGINOSOS QUE CIRCULAN A TRAVES DE CONDUCTOS A  
ELEVADA VELOCIDAD "

-----

Solicitante: La Compañía norteamericana: CONTINENTAL OIL  
COMPANY, domiciliada en 1000 South Pine Street,  
PONCA CITY, OKLAHOMA (U. S. A.)

-----

Inventores: Mr. John Dougherty Culter y  
Mr. Gifford George McClaflin.

-----

386364



Extracto de la descripción

Procedimiento de reducción de la pérdida por fricción que normalmente tiene lugar cuando circulan flúidos oleaginosos a través de conductos, mediante adición al flúido oleaginoso de una proporción menor de una poliolefina de peso molecular muy elevado.

Fundamento de la Invención

1.- Campo de la invención

Esta invención se relaciona con un método de disminución de la pérdida por fricción en líquidos no acuosos, petrolíferos u oleaginosos que fluyen a través de conductos. Más particularmente, se relaciona con un aditivo para tales líquidos, que aumenta la facilidad de desplazamiento de éstos a través de conductos.

15. 2.- Descripción de la técnica anterior.

Para desplazar un líquido de un lugar a otro a través de un conducto o tubería, ha de suministrarse energía. Cuando se bombea un líquido a través de un conducto, se desarrolla una presión en el lado positivo o de descarga de la bomba. La presión en la parte del conducto inmediatamente adyacente al lado de descarga de la bomba será mayor que la existente más lejos de ésta a lo largo del conducto. Esta diferencia de presión, a la que con frecuencia se hace referencia por "caída de presión", "pérdida por fricción" o "resistencia al avance", es generalmente más pronunciada cuanto más aprisa fluya el líquido. En muchas operaciones industriales en las que se desplaza rápidamente un gran volumen de líquido, tales como en la fractura hidráulica de formaciones subterráneas penetradas por un pozo y el transporte de líquidos a largas distancias a través de tuberías,

386364



- se consume una gran cantidad de energía en el desplazamiento del líquido. Si pudiese reducirse la caída de presión, podrían trasladarse mayores volúmenes de líquido con la misma capacidad de bombeo o reducirse las necesidades de presión y/o energía para mover un determinado volumen de líquido. Se conocen aditivos que reducen la pérdida por fricción o resistencia al avance de líquidos hidrocarburos que fluyen a través de tuberías. Entre tales aditivos figuran resinas poliisobutilénicas de elevado peso molecular.
- 5.
10. embargo, el poliisobutileno y otros aditivos anteriormente conocidos presentan la desventaja de ser altamente degradables por cizalleo, es decir, cuando el líquido hidrocarburo que contiene al aditivo se somete a una acción de cizalleo, tal como al pasarse a través de una bomba, disminuye marcadamente la eficacia del aditivo en cuanto a reducción de la pérdida por fricción. En operaciones de fractura hidráulica ha de emplearse por lo menos una bomba para inyectar el fluido fracturador conducto abajo y en la formación subterránea.
- 15.
20. En operaciones de conducción por tuberías, el líquido conducido pasa con frecuencia a través de varias bombas reforzadoras entre su punto de origen y su destino final. También puede producirse una degradación por cizalleo cuando se pasa un líquido presionado a través de un orificio, tobera o válvula ajustable para reducir la presión.
25. Un objeto de la presente invención es el de proporcionar un efectivo aditivo para reducción de pérdida por fricción para líquidos no acuosos. Otro objeto es el de proporcionar un aditivo que sea resistente a la degradación por cizalleo. Otro objeto es la provisión de tal
30. aditivo, que sea eficaz a una baja concentración.

386364



Resumen de la invención

La presente invención consiste en un método de reducción de la pérdida por fricción de líquidos no acuosos, oleaginosos y petrolíferos, que fluyen a través de conductos, cuyo método comprende la adición a dichos líquidos de una proporción menor de un polímero de peso molecular muy elevado, preparado a partir de monómeros alfa-olefinas que varían del hexano al eicoseno o mezclas de ellos.

5.

Descripción de la versión preferida

Los líquidos no acuosos en los que es eficaz el aditivo de esta invención, incluyen líquidos oleaginosos o petrolíferos, así como emulsiones, suspensiones y dispersiones de ellos. Por ejemplo, petróleo crudo, productos petrolíferos refinados, tales como queroseno, aceite pálido o transparente, aceite diesel, fueloil, asfalto, etc., emulsiones de agua en aceite, y similares. Cuando el líquido no acuoso es un fluido fracturador hidráulico, puede contener también material desmenuzado sólido, tal como arena, como agente afianzador, un aditivo para el control de la pérdida de fluido y otros materiales comúnmente añadidos a los fluidos fracturadores.

10.

15.

20.

25.

Se conoce un gran número de sistemas catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas. En el denominado proceso Ziegler, se polimerizan alfa-olefinas a temperaturas relativamente bajas y a presión atmosférica mediante contacto de la alfa-olefina con un catalizador que comprende una mezcla de un compuesto de un metal de los Grupos IV-B, V-B, VI-B ú VIII de la tabla periódica de elementos, en combinación con un compuesto organometá-

30.

386364



lico de un metal alcalino, metal alcalino-térreo, zinc, metal térreo o metal de tierras raras. Entre el gran número de posibles compuestos y combinaciones, han sido especialmente útiles los haluros de titanio mezclados con un

5. compuesto órgano-alúminico.

El procedimiento habitual de realización de tal proceso consiste en mezclar los dos componentes catalizadores en un disolvente hidrocarburo y pasar luego el monómero alfa-olefínico a la mezcla catalizadora a presión atmosférica o ligeramente elevada y a temperatura ambiente o ligeramente elevada. Cuando los dos reactivos se unen, se forma el polímero.

10.

Se ha observado la posibilidad de preparar polímeros de peso molecular especialmente elevado, por ejemplo

15. de comprendido entre 1 y 40 millones aproximadamente, mediante polimerización de monómeros alfa-olefínicos que tengan de 6 a 20 átomos de carbono, o mezclas de ellos, con catalizador Ziegler. Generalmente, de 5 a 500 partes por millón aproximadamente de polímero en el líquido oleaginoso

20. proporcionan una adecuada reducción de la resistencia al avance.

Puede prepararse un aditivo especialmente eficaz polimerizando un monómero alfa-olefínico en un disolvente hidrocarburo con un catalizador Ziegler, desactivando el

25. catalizador, estabilizando la resultante solución polimérica con un estabilizador poliolefínico y dejando el polímero en solución, en lugar de precipitarse y separarse como sólido. Una solución a la que se hace referencia por "solución polimérica A", se preparó de esta manera usando una mezcla de

30. monómeros alfa-olefínicos dotados de 6 a 10 átomos de car-

386364



bono, un disolvente nafta, un catalizador que comprendía una mezcla de dietil-cloruro aluminico y tricloruro de titanio activado con aluminio y alcohol isopropílico como desactivador, para formar una solución que contenía un 10%

5. en peso de polímero. El polímero tenía una viscosidad inherente de 3,6.

Se preparó una serie de polímeros y se ensayó para determinar su eficacia como aditivos reductores de la resistencia al avance. Se prepararon los polímeros añadiendo las proporciones indicadas de monómero y dos componentes catalizadores a 340 g. de disolvente de polimerización n-heptánico en un frasco de 980 ml. regado con argon seco. Se tapó el frasco, se colocó en un polimerizador de frasco giratorio purgado con nitrógeno y se puso en rotación, extremo sobre extremo, en aire a temperatura ambiente, durante 24 horas. El catalizador de la resultante masa polimerizada se desactivó con alcohol isopropílico. Se agregó alcohol isopropílico adicional para precipitar el polímero. Se separó el producto polímero sólido y se mezcló primeramente con una mezcla 50/50 en peso de alcohol isopropílico y agua, luego con una mezcla 50/50 de alcohol metílico y agua y finalmente con alcohol metílico sólo. Después de cada mezclado se separó el líquido por decantación. Se añadió un estabilizador poliolefínico. El polímero semiseco se secó en un horno al vacío, a una temperatura de 60 a 65°C, durante 18 a 24 horas.

Se determinó en cada polímero la viscosidad inherente,  $\eta_{inh}$ , en cetano a 37,7°C. Luego se calculó el peso molecular aproximado usando la ecuación de Kuhn-Mark-Houwink,

30.  $\eta_{inh} = KM^a$ , donde  $K = 2,1 \times 10^{-4}$  y  $a = 0,61$ . Por ejemplo,

386364



para una  $\eta_{inh}$  de 1,2,4,6 y 8, los pesos moleculares calculados son de  $1 \times 10^6$ ,  $3 \times 10^6$ ,  $1,05 \times 10^7$ ,  $2,04 \times 10^7$  y  $3,31 \times 10^7$ , respectivamente.

- Se efectuaron mediciones de reducción de la resistencia al avance usando un viscosímetro de tubería y velocidad constante, que comprendía una bomba centrífuga Ingersoll-Rand, de 3,455 rpm, tamaño s/4 MCS y de 75,6 litros por minuto, una sección de ensayo de 2,13 m. de longitud, de 7,75 mm. de diámetro interno, de tubo de acero inoxidable; dos indicadores de presión comprendidos entre 0,1314 Kg/cm<sup>2</sup> y 210 kg/cm<sup>2</sup>, uno de ellos situado a 0,609 m. de la entrada del tubo y el otro a 0,304 m. de salida de aquél; cubetas de grasa de 45,36 kg. para volúmenes y tanques y escalas de pesada para determinar el ritmo de flujo de masa. Se empleo un ritmo de flujo de 26,46 litros por minuto aproximadamente, con el resultado de una velocidad de 9,29 m. por segundo y un número Reynolds de 20.000 aproximadamente, con fluido de ensayo de aceite diesel. Las mediciones se efectuaron añadiendo 9,45 litros de aceite diesel a uno de los tanques del viscosímetro de tubería, midiendo la caída de presión del aceite diesel, es decir, la diferencia de presión mostrada en los dos indicadores, y midiendo luego la caída de presión al añadirse el polímero. Los polímeros usados se disolvieron primeramente en aceite diesel o decalina a una concentración del 1%. Las mediciones de caída de presión se efectuaron 10 minutos después de añadirse la solución polímera. El porcentaje de reducción de resistencia al avance se calculó como sigue:

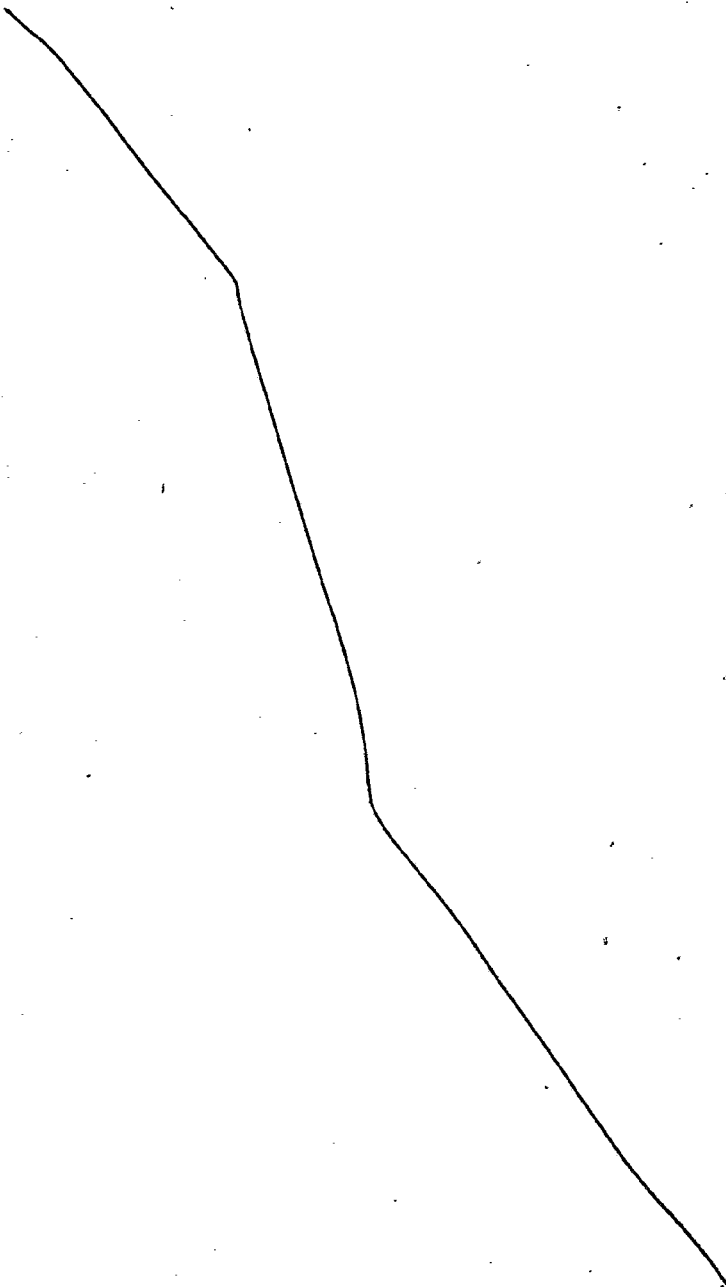
$$\% \text{ reducción resistencia al avance} = \frac{(\text{Caída presión aceite diesel}) - (\text{Caída presión solución polímera})}{(\text{Caída presión aceite diesel})}$$

386364



Se observó que podía obtenerse una excelente reducción de la resistencia al avance usando polímeros preparados a partir de monómeros alfa-olefínicos que tenían de 6 a 20 átomos de carbono y una gama de pesos moleculares comprendida entre 1 y 40 millones aproximadamente.

Sigue en hoja 9.



CATALIZADOR

<u>Ejemplo</u>	<u>Número de átomos de carbono en monómero olefínico.</u>	<u>Moles monomero olefínico.</u>	<u>Moles dietil-cloruro aluminio.</u>	<u>Moles trióxido de titanio activado con aluminio.</u>	<u>Relación molar monomero Al/TE.</u>	<u>% obtención.</u>	<u>R inh</u>	<u>Peso molecular aproximado.</u>	<u>% reducción resistencia avance.</u>
1	6	2,64	0,072	0,036	73/2/1	82,8	1,71	2 x 10 <sup>6</sup>	6,1
2	8	2,64	0,072	0,036	73/2/2	91,1	2,36	4 x 10 <sup>6</sup>	29,4
3	10	1,32	0,036	0,018	73/2/1	93,7	3,56	6,6 x 10 <sup>6</sup>	27,4
4	12	1,32	0,036	0,018	73/2/1	83,3	3,09	6 x 10 <sup>6</sup>	20,6
10	20	1,00	0,028	0,014	71/2/1	90,0	3,27	6,3 x 10 <sup>6</sup>	49,7
5	6 a 10	1,32	0,036	0,018	73/2/1	89,7	3,62	6,6 x 10 <sup>6</sup>	30,2
6	8 a 10	1,32	0,036	0,018	73/2/1	no medido	2,98	5,9 x 10 <sup>6</sup>	36,8
7	8 a 10	0,70	0,006	0,003	233/2/1	87,9	7,02	2,7 x 10 <sup>7</sup>	63,5
8	8 a 10	4,76	0,045	0,023	207/2/1	93,2	6,35	2,3 x 10 <sup>7</sup>	53,5
9	12 a 14	0,50	0,007	0,003	167/2,3/1	no medido	7,66	3,0 x 10 <sup>6</sup>	49,7

386364



1101



Ejemplo en tubería de conducción

Se determinó la eficacia de bajas concentraciones del polímero en la reducción de la resistencia al avance en una tubería de conducción, usando un segmento de 45,534 Km. de longitud de una tubería de conducción de petróleo crudo de Oklahoma, de 210,1 mm. de diámetro interno, dotada de bombas reforzadoras al comienzo y final del segmento. Se perforó la tubería para la medición de presión a 12,872 y 30,57 Km. del origen del segmento. Se determinó la pérdida por fricción entre las dos perforaciones de toma de presión, poniendo en circulación petróleo crudo de Oklahoma a través de la tubería a razón de 105,084 m<sup>3</sup> de petróleo por día. Se inyectó una solución al 5% en peso de solución polímera A en un disolvente de 50 partes en peso de nafta y 50 partes de aceite diesel, en el colector de descarga de la bomba reforzadora situada al comienzo del segmento de ensayo, a un nivel suficiente para establecer una concentración de 21 partes por millón de polímero en el petróleo crudo. Cuando la tubería estuvo llena de la solución de polímero y petróleo crudo, se determinó la pérdida por fricción leyendo la presión en las dos perforaciones de toma de presión. Una comparación con la pérdida por fricción cuando en la tubería sólo había petróleo crudo, junto con el incrementado volumen que pudo bombearse cuando se hallaba presente también el polímero en dicha tubería, mostró una reducción global de la resistencia al avance del 25%. Un ensayo análogo, en el que se usó una concentración de 10 partes por millón de polímero, dió una reducción de dicha resistencia del 18%. En un ensayo análogo, con uso de una concentración de 5 partes por millón de polímero, se obtuvo una reducción del 12%.



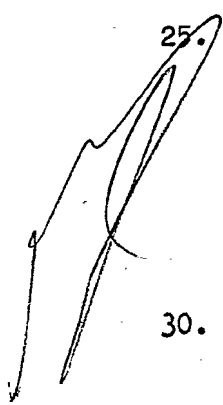
110

Ejemplo en pozo

- Se taponó un pozo petrolífero en Lea County (Nuevo Méjico) hasta una profundidad total de 1859,16 m y se equipó con una carcasa de 6,35 Kg. y 139,7 mm. de diámetro. Se perforó ésta con 70 orificios en el intervalo comprendido entre los 1797,6 m y 1822,5 m. Se extendió una tubería EUE de 76,19 mm. de diámetro hasta inmediatamente por encima de las perforaciones y se empaquetó a 1764 m. Se fracturó hidráulicamente el pozo a razón de 64,26 a 83,16 litros por minuto bombeados tubería abajo con el uso de petróleo crudo de concesión como fluido fracturador, que contenía de 0,2268 a 1,361 Kg. de agente afianzador de arena de 20 a 40 mallas por 3785 litros. A tres porciones del fluido fracturador se añadió solución polímera A en las proporciones de 14,364 y 37,85 litros por 3785 litros de fluido fracturador. Se determinó la reducción de resistencia al avance causada por el polímero comparando la presión friccional medida con la presión friccional newtoniana calculada. La reducción a la resistencia varió entre el 10% aproximadamente y algo más del 18% durante el tratamiento. Así, resultó más fácil bombear el fluido fracturador que contenía la solución polímera que el fluido fracturador sólo.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: " PROCEDIMIENTO DE REDUCCION DE PERDIDAS POR FRICCION EN FLUIDOS OLEABINOSOS QUE CIRCULAN A TRAVES DE CONDUCTOS A ELEVADA VELOCIDAD ", con Prioridad de la solicitud de Patente en U. S. A. nº 887.375, de fecha 22 de Diciembre de 1969, según las características esenciales de las siguientes:





REIVINDICACIONES

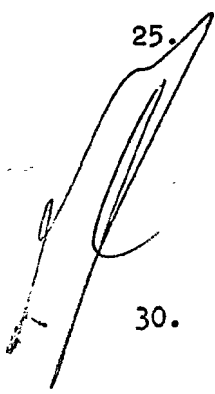
5. 1ª.- Procedimiento de reducción de pérdidas por fricción en flúidos oleaginosos que circulan a través de conductos a elevada velocidad, cuyo procedimiento comprende la adición a dichos líquidos oleaginosos de una proporción menor de un polímero de un monómero alfa-olefínico dotado de 6 a 20 átomos de carbono, o mezclas de ellos.

10. 2ª.- Procedimiento de reducción de pérdidas por fricción en flúidos oleaginosos que circulan a través de conductos a elevada velocidad, según la reivindicación 1ª, en el que el polímero se añade en una concentración de 5 a 500 partes por millón.

15. 3ª.- Procedimiento de reducción de pérdidas por fricción en flúidos oleaginosos que circulan a través de conductos a elevada velocidad, según la reivindicación 1ª, en el que el polímero se caracteriza además por tener un peso molecular de 1 a 40 millones.

20. 4ª.- Procedimiento de reducción de pérdidas por fricción en flúidos oleaginosos que circulan a través de conductos a elevada velocidad, según la reivindicación 1ª, en el que el polímero se encuentra en solución en un disolvente hidrocarburo cuando se añade al líquido oleaginoso.

25. 5ª.- Procedimiento de reducción de pérdidas por fricción en flúidos oleaginosos que circulan a través de conductos a elevada velocidad, según reivindicaciones anteriores y caracterizado porque cuando se trata de un flúido fracturador hidráulico a base de líquido oleaginoso durante su inyección en una formación subterránea a través de un pozo que penetra tal formación subterránea, el procedimiento  
30. comprende la adición a dicho flúido fracturador de 5 a 500





partes por millón de un polímero, catalizado con catalizador ziegler, de un monómero alfa-olefínico dotado de 6 a 20 átomos de carbono o mezclas de ellos, cuyo polímero tiene un peso molecular de 1 a 40 millones.

- 5. 6ª.- Procedimiento de reducción de pérdidas por fricción en flúidos oleaginosos que circulan a través de conductos a elevada velocidad, según reivindicaciones anteriores y caracterizado porque cuando se trata de un líquido oleaginoso que fluye a través de una tubería, el procedimiento comprende la adición a tal líquido oleaginoso de 5 a 500 partes por millón, de un polímero, catalizado con catalizador ziegler, de un monómero alfa-olefínico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o mezclas de ellos, teniendo dicho polímero un peso molecular de 1 a 40 millones.
- 10.

- 15. 7ª.- PROCEDIMIENTO DE REDUCCION DE PERDIDAS POR FRICCION EN FLUIDOS OLEAGINOSOS QUE CIRCULAN A TRAVES DE CONDUCTOS A ELEVADA VELOCIDAD.

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, 11 DIC. 1970

CONTINENTAL OIL COMPANY  
P. P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

*M. Dolores*  
Firmado: M.ª Dolores Jorquera