

401382



P.- 50.492

RSPH/122 K 5014 SPA

Int. Cl.:	C 10 G

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA 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: "UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE
FLUIDEZ DE UN CRUDO DE PETROLEO CEREO"

(Clase Internacional C10g)

=====

14.4.72.

401382 409305



La invención se refiere a un procedimiento para mejorar las propiedades de fluidez de crudos de petróleo cerosos.

5 Dependiendo del campo de producción, los crudos de petróleo pueden contener cantidades considerables de cera. Esta cera se separa gradualmente cuando el petróleo se enfría por debajo de una cierta temperatura. La coherencia de los cristales de cera separados en estructuras espaciales imparte cierto espesamiento al petróleo. A temperaturas suficientemente bajas, el petróleo puede incluso solidificarse completamente. Como se explicará más adelante, la presencia de cera cristalizada en el crudo de petróleo tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades de fluidez y manejabilidad del petróleo.

15 Cuando el crudo de petróleo se produce a partir de un pozo que pasa a través de estratos de temperaturas inferiores a la del estrato de formación que lleva petróleo, el petróleo que entra en contacto con la pared fría del pozo puede espesarse, lo que interfiere con su transporte a la superficie. Si la producción se interrumpe temporalmente, el petróleo puede incluso solidificarse completamente, lo que supone serios problemas cuando la producción se reanuda.

25 Cuando el petróleo se almacena en depósitos que no están provistos de sistemas de calefacción o aislamiento, el petróleo en contacto con las paredes frías y el fondo del depósito se enfriará, y como resultado puede espesarse. Esto conduce a dificultades en el bombeo del petróleo desde el depósito; de hecho, pueden

30
14.4.72.

401382



quedar así retenidas cantidades considerables de petróleo espesado, lo que reduce la capacidad efectiva del depósito.

5 Este problema adquiere aún mayor importancia durante el transporte de crudos de petróleo céreos en buques petroleros no calentados, en los que las paredes de los compartimentos están formadas parcialmente por el casco del buque, que está en contacto directo con el agua de mar fría. Las grandes cantidades de petróleo espesado que quedan retenidas cuando el petrolero se descarga, reducen la capacidad de transporte del buque; además los cargamentos siguientes de crudo de petróleo pueden quedar contaminados.

15 Las peores propiedades de fluidez del petróleo a temperaturas menores también interferirán considerablemente con el transporte del petróleo a través de un oleoducto, bien mediante bombeo o bien mediante flujo bajo la influencia de la presión reinante o diferencias de nivel.

20 Cuando se bombean a través de un oleoducto crudos de petróleo céreos pueden originarse resistencias grandes al flujo, exigiendo así una potencia de bombeo muy elevada. Esto puede conducir a un coste de transporte elevado, particularmente, en oleoductos de larga distancia. Si la resistencia es muy elevada, la presión de descarga disponible de la bomba o la presión máxima permisible determinada por la resistencia de la tubería puede ser insuficiente, de forma que el crudo de petróleo no pueda bombearse.

30
14.4.72.

Si el bombeo se interrumpe cuando el crudo

401382

21 ABR 1972



de petróleo céreo está en el oleoducto, el petróleo, que está frecuentemente más caliente que el exterior, se enfriará. La cera separada durante el enfriamiento puede formar libremente una estructura espacial, que puede extenderse sobre la sección transversal completa de la tubería y requiere una presión muy alta de la bomba para romperla. Si esta presión excede la presión disponible o permisible de descarga, el transporte no puede restablecerse.

10 Cuando un crudo céreo se bombea a través de un oleoducto lo mismo que cuando permanece quieto, el petróleo puede solidificar en la pared fría de la tubería para formar un depósito, que queda retenido. Esto reduce la capacidad del oleoducto y lleva consigo el peligro de contaminación de partidas subsiguientes de crudo de petróleo que tienen que ser bombeadas a través del oleoducto.

20 Ciertas operaciones del refino de crudos de petróleo, tales como la separación de agua o sedimentos, por ejemplo mediante decantación, centrifugación, filtración o coalescencia, requiere que el petróleo sea un líquido flúido. Si, debido a la presencia de cera cristalizada, el flujo del petróleo es insuficiente, existe la posibilidad de que estas operaciones no puedan llevarse a cabo en absoluto o solamente en una extensión limitada.

25 Son deseables buenas propiedades de fluidez de un crudo de petróleo no solamente para almacenamiento y transporte sino también por otras muchas razones. En relación con esto, por ejemplo, debe mencionarse la to

30

14.4.72.



ma de muestras, la transmisión de señales de presión a través de tuberías estrechas, y el funcionamiento adecuado del equipo automático instalado en las refinerías y a lo largo de los oleoductos para fines tales como medidas de temperatura y densidad.

Como se desprende de lo anterior, las propiedades de fluidez de un crudo de petróleo juegan un papel importante tanto durante la producción, como en el almacenamiento, transporte y refino del petróleo. Por tanto, es muy importante reducir al mínimo el efecto perjudicial de la cera sobre las propiedades de fluidez del petróleo.

Para predecir el comportamiento de fluidez de un crudo de petróleo bajo condiciones de operación se llevan a cabo con frecuencia medidas a escala de laboratorio de una propiedad que pueda considerarse característica del comportamiento de fluidez del petróleo, esto es, el punto de congelación. El punto de congelación se considera que es el criterio para la temperatura más baja permisible durante el almacenamiento o transporte o durante una posible interrupción del transporte. Se conocen compuestos que cuando están presentes en un crudo de petróleo disminuyen el punto de congelación de ese petróleo, como son por ejemplo los polímeros que contienen cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos con al menos 14 átomos de carbono, dichos polímeros puede considerarse que han sido obtenidos mediante polimerización de compuestos olefínicamente no saturados. Como ejemplos de este tipo de polímeros pueden mencionarse los polialcohilacrilatos.

30
14.4.72.

El punto de congelación se determina de

401382

21 APR 1972



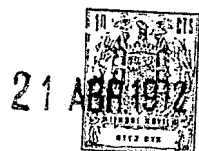
5 acuerdo con un procedimiento normalizado, el petróleo se
enfriá a una velocidad de aproximadamente 0,5°C/min
(=30°C/hora). En la práctica real, tal como en el trans-
porte por oleoducto, o durante la parada del oleoducto
se han experimentado a veces velocidades de enfriamiento
del crudo de petróleo mucho menores, por ejemplo, veloci-
dades de enfriamiento de 5°/hora o menores, incluso 3°C/
día. Se ha encontrado que en ese caso, en general, los
compuestos mencionados anteriormente no tienen la influen-
cia beneficiosa deseada sobre la temperatura a la que el
10 crudo de petróleo se espesa, y no puede transportarse fá-
cilmente en lo sucesivo. En caso de que un petróleo se
haya espesado, por ejemplo, en un oleoducto, es necesario
ejercer una presión muy alta para restablecer el flujo de
15 petróleo, cuya presión con frecuencia no puede proporcio-
narse por las bombas presentes en el oleoducto. Además,
después del restablecimiento del flujo, la viscosidad del
crudo de petróleo debe disminuir rápidamente hasta un va-
lor aceptable, lo cual no es siempre el caso.

20 Se ha encontrado ahora un tipo de compues-
tos, los cuales, cuando se incorporan en un crudo de petró-
leo céreo, no solamente disminuyen la temperatura de es-
pesamiento a una velocidad de enfriamiento elevada, sino
también a una velocidad de enfriamiento baja.

25 De acuerdo con esto, se proporciona una
composición de crudo de petróleo, que comprende un crudo
de petróleo céreo y un polímero que contiene anillos he-
terocíclicos, y, cadenas laterales de hidrocarburos ali-
fáticos con 10 al menos átomos de carbono.

30
14.4.72.

A efectos de brevedad los términos "cade-



nas largas de hidrocarburos" y "cadenas laterales largas de hidrocarburos" se usarán en adelante para designar cadenas de hidrocarburos alifáticos y cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos con al menos 10 átomos de carbono, respectivamente.

Los polímeros, de acuerdo con la invención pueden consistir en cualquier tipo de polímeros, por ejemplo, polímeros de condensación, pero se prefieren los polímeros que han sido obtenidos mediante copolimerización de compuestos olefínicamente no saturados.

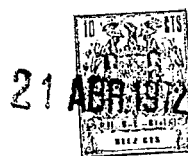
En el último caso el polímero consiste en una cadena principal formada de átomos de carbono, dicha cadena principal lleva anillos heterocíclicos y cadenas laterales largas de hidrocarburos. El término "anillo heterocíclico" tal como se usa en la presente Memoria designa todos los tipos de radicales en los que está presente un sistema de anillo heterocíclico.

De acuerdo con la invención se prefieren polímeros en los que las cadenas laterales largas de hidrocarburos son saturadas y no ramificadas, es decir, polímeros en los que las cadenas laterales largas de hidrocarburos pueden representarse mediante la fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-$, en la que $n \geq 8$. Para aplicaciones prácticas se eligen preferentemente polímeros con cadenas laterales largas de hidrocarburos, en los que el número de átomos de cadena sea como mínimo 14 y como máximo 30, en particular como mínimo 16 y como máximo 26.

Los polímeros que pueden emplearse como depresores del punto de congelación, de acuerdo con la invención, constan de una cadena principal formada por

30
14.4.72.

401302



átomos de carbono, cuya cadena principal lleva cadenas laterales largas de hidrocarburos. Parte o todos los átomos de carbono presentes en un anillo heterocíclico pueden formar parte de la cadena principal, pero en general, la cadena principal llevará los anillos heterocíclicos. Las cadenas laterales largas de hidrocarburos y/o los anillos heterocíclicos pueden estar unidos o bien directamente o bien indirectamente a la cadena principal. En el primer caso, no hay otros átomos entre el primer átomo de carbono de la cadena lateral larga de hidrocarburos y/o el sistema de anillo heterocíclico presente en el anillo heterocíclico y el átomo de carbono de la cadena principal, al cual está unida la cadena lateral o el anillo heterocíclico. Si la cadena lateral larga de hidrocarburos y/o el anillo heterocíclico están unidos indirectamente a la cadena principal, uno o más átomos de otros elementos tales como carbono, oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo están presentes entre el primer átomo de carbono de la cadena lateral larga de hidrocarburos y/o el sistema de anillo heterocíclico, y el átomo de carbono de la cadena principal a la que están unidos la cadena lateral y/o el anillo heterocíclico. Se da preferencia a los polímeros en los que las cadenas laterales largas de hidrocarburos están unidas indirectamente a la cadena principal, mediante uno o más átomos de oxígeno y/o carbono. Algunos ejemplos de polímeros en los que las cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos están unidas indirectamente a la cadena principal a través de uno o más átomos de oxígeno y/o carbono, son polímeros en los que las cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos están unidas a la cadena

30
14.4.72.



principal a través de un grupo carboxilo o a través de un átomo de oxígeno. Se prefiere que el anillo heterocíclico esté unido directamente a la cadena principal.

La preparación de tales polímeros puede

5 llevarse a cabo básicamente de dos formas. En primer lugar, estos polímeros pueden prepararse mediante copolimerización de compuestos olefínicamente no saturados, de los cuales al menos una proporción consiste en compuestos olefínicamente no saturados que contienen, además de un

10 grupo polimerizable $>C=C<$, una cadena larga de hidrocarburos, y al menos una proporción de compuestos que contienen además de un grupo polimerizable $>C=C<$ un sistema de anillo heterocíclico. Una segunda forma por la cual pueden prepararse estos polímeros, es mediante copolimerización de compuestos olefínicamente no saturados

15 que no contienen cadena larga de hidrocarburos y/o un sistema de anillo heterocíclico, y por tratamiento posterior del polímero, mediante el cual las cadenas largas de hidrocarburos y/o los anillos heterocíclicos se introducen

20 en el polímero.

Desde luego pueden también emplearse polímeros que contienen diversos tipos de cadenas laterales largas de hidrocarburos (por ejemplo con cantidades diferentes de átomos de carbono) y/o diferentes anillos heterocíclicos.

25

El peso molecular de los polímeros aplicables como mejoradores de fluidez en la composición de crudo de petróleo, de acuerdo con la invención, puede variar entre límites amplios. Para aplicación, en la práctica es preferible elegir polímeros cuyo peso molecular medio

30

14.4.72.

401382



(medio numérico M_n) varía entre 1.000 y 1.000.000 en particular entre 4.000 y 100.000.

5 Dependiendo de la naturaleza de las ceras parafínicas presentes en el crudo de petróleo, puede ser preferible incorporar en este crudo de petróleo polímeros de la invención, en los que las cadenas laterales largas de hidrocarburos presentes en cada molécula difieran en la longitud de la cadena en un número de átomos de carbono.

10 Los átomos de azufre, oxígeno o fósforo son heteroátomos muy adecuados en los anillos heterocíclicos. Un ejemplo de un compuesto adecuado para ser incorporado en el polímero es el sulfoleno. Se da preferencia a sistemas de anillos heterocíclicos en los que está presente un átomo de nitrógeno, tales como piperidina o 15 pirrolidona, mientras que son mucho más preferidos sistemas de anillos heterocíclicos tales como quinoleína, isoquinoleína y en particular piridina. Pueden también usarse sistemas de anillos heterocíclicos conteniendo dos o 20 más heteroátomos.

Los polímeros se preparan preferentemente mediante copolimerización por radicales.

Algunos ejemplos de compuestos que contienen un anillo de piridina y un enlace olefínicamente no saturado que son muy adecuados para la preparación de 25 polímeros de acuerdo con la invención, son la 2-metil-5-vinil-piridina y en particular la 4-vinilpiridina.

Algunos ejemplos de compuestos olefínicamente no saturados que contienen cadenas largas de hidrocarburos, adecuados para la preparación de los polímeros 30 14.4.72.



de acuerdo con la invención, son los ésteres vinílicos y los ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos saturados, tales como ésteres vinílicos y ésteres alílicos del ácido araquídico y del ácido behénico; ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos no saturados, tales como ésteres alcohólicos del ácido metacrílico y en particular ésteres alcohólicos del ácido acrílico, alcoholamidas de ácidos monocarboxílicos no saturados tales como n-eicosilacrilamida y n-docosil-metacrilamida; ésteres dialcohólicos de ácidos dicarboxílicos no saturados, tales como maleato de di-n-octadecilo y fumarato de di-n-docosilo; dialcoholamidas de ácidos dicarboxílicos no saturados, tales como diamida del ácido di-n-eicosilmaleico y diamida del ácido di-n-docosilfumárico; imidas de ácidos dicarboxílicos no saturados tales como imida del ácido n-octadecilmaleico e imida del ácido n-eicosilmaleico; éteres alcohol-vinílicos, tales como éter n-docosilvinílico y éter n-tetracosilvinílico y mono-olefinas tales como 1-octacoseno y 1-docoseno.

Si se desea, pueden incorporarse en los polímeros, compuestos olefínicamente no saturados que no tengan cadenas largas de hidrocarburos, por ejemplo ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos no saturados, tal como acetato de vinilo, ésteres alcohólicos de ácidos mono y dicarboxílicos no saturados tales como metacrilato de metilo y maleato de dietilo, éteres alcohol-vinílicos, tal como el éter octil-vinílico y mono-olefinas, tales como eteno e isobuteno.

La proporción entre el número de cadenas laterales largas de hidrocarburos y el número de anillos

30
14.4.72.

401382



heterocíclicos presentes en los polímeros, de acuerdo con la invención, puede variar entre límites amplios, por ejemplo, entre 1:5 y 20:1. Una proporción muy adecuada es entre 1:1 y 10:1.

5 Son muy adecuados los copolímeros de 4-vinilpiridina y ésteres alcohólicos de ácidos carboxílicos no saturados, tales como ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos no saturados, por ejemplo metacrilatos, en particular acrilatos de alcohol.

10 La concentración en la que pueden aplicarse los polímeros en los crudos de petróleo céreos puede variar entre límites amplios, dependiendo de la naturaleza, la estructura y el peso molecular del polímero a emplear, la naturaleza y la cantidad de las ceras parafínicas presentes en el crudo de petróleo y la mejora de las propiedades de fluidez consideradas. En algunos casos una cantidad de 0,001% en peso, calculado sobre la composición del crudo de petróleo es ya suficiente para obtener la mejora deseada en las propiedades de fluidez. En la mayoría de los casos, una cantidad de 2,0% en peso es ampliamente suficiente. Con preferencia se incorpora en el crudo de petróleo desde el 0,002% en peso hasta el 0,2% en peso de polímeros.

25 El crudo de petróleo céreo al que pueden añadirse los polímeros de acuerdo con la invención, puede consistir en un crudo de petróleo céreo o de una mezcla de crudos de petróleo céreos. Si se desea, los polímeros pueden incorporarse también a mezclas que consisten en uno o más crudos de petróleo céreos y uno o más crudos no céreos.

30

14.4.72.



Los presentes polímeros, que son particularmente importantes como aditivos para facilitar el transporte de crudos de petróleo céreos a través de oleoductos, mediante petroleros o por otros medios, pueden también usarse muy adecuadamente en pozos de petróleo que producen crudo céreo para evitar la formación de depósitos céreos o para disolver tales depósitos formados en las paredes del pozo.

Para la preparación de las composiciones de crudo de petróleo, de acuerdo con la invención, los polímeros pueden añadirse muy adecuadamente al crudo de petróleo céreo como tales, o en forma de un concentrado, por ejemplo en un disolvente hidrocarburo, que puede ser un hidrocarburo único, tal como tolueno, o una mezcla de hidrocarburos, por ejemplo un crudo de petróleo o una fracción de petróleo. Son muy adecuadas concentraciones de 2-50% en peso de polímero en el disolvente.

En el caso de que vaya a añadirse un polímero de acuerdo con la invención a un pozo que produce un crudo de petróleo céreo, el polímero se inyecta muy adecuadamente (por ejemplo en solución) en el crudo de petróleo céreo presente en el pozo, en particular en la parte inferior del pozo, por ejemplo con ayuda de un tubo de tipo macarrón. Es posible también añadir el polímero, o un concentrado de él, por debajo del anillo a intervalos. En el caso de que la producción de un pozo se interrumpa temporalmente, puede inyectarse a presión una solución del polímero en la capa de formación del petróleo antes de que se restablezca la producción de petróleo del pozo.

30
14.4.72.

Si se desea, además de los presentes polí-

401382

21 ABR 1972



meros, pueden incorporarse en el crudo de petróleo cérico
otros tipos de polímeros que influyen sobre las propieda
des de fluidez. Como ejemplos pueden mencionarse políme
ros que contienen cadenas de hidrocarburos alifáticos con
5 14 al menos átomos de carbono, (tales como poli(acrilatos
de alcoholilo) y copolímeros de acetato de vinilo y fumarato
de docosilo) y copolímeros de etileno y monómeros ole
fínicamente no saturados, con cadenas laterales parafíni
cas con 10 átomos de carbono como máximo (tales como co
10 polímeros de etileno y acetato de vinilo).

EJEMPLO I

Se prepararon dos copolímeros de acrilatos de alcoholilo y 4-vinilpiridina.

En la mezcla de partida para la preparación del polímero A los acrilatos de alcoholilo consistían
15 en una mezcla de acrilatos de eicosilo y docosilo con una longitud de cadena alcohólica lateral promedio de 21 átomos de carbono. La polimerización se llevó a cabo mediante copolimerización por radicales con adición programada de la 4-vinilpiridina, hasta que el 70% de los acrilatos de alcoholilo habían polimerizado. La proporción entre acrilatos de alcoholilo y 4-vinilpiridina en el copolímero A fue 1:0,3. El peso molecular medio numérico fue de
20 40.000.

El polímero B se preparó mediante polimerización de una mezcla de 4-vinilpiridina, acrilato de eicosilo y acrilato de docosilo (longitud media de la cadena lateral de alcoholilo de los acrilatos de alcoholilo, 21,5 átomos de carbono) hasta que el 10% en peso de los monómeros habían sido convertidos en polímero. La proporción

30
14.4.72.



entre acrilatos de alcoholo y 4-vinilpiridina en el polí-
mero B fue 1:0,3, el peso molecular medio numérico era
40.000.

5 Para comparación se preparó un copolímero C de
acrilato de estearilo, acrilato de eicosilo y acrilato de
docosilo (longitud media de la cadena lateral, 20 átomos
de carbono) con un peso molecular medio numérico de 60.000.

10 Un crudo de petróleo cérico de Africa del Norte,
que había sido almacenado durante varias semanas a tempe-
ratura ambiente, se calentó hasta una cierta temperatura
(la temperatura de recalentamiento), se añadió el políme-
ro en una cantidad de 400 ppm a la temperatura de adición,
que en dos casos fue igual a la temperatura de recalenta-
15 miento y en un caso 10^o inferior. Se determinaron los pun-
tos de congelación usando dos velocidades de enfriamiento.
En la primera serie de experimentos se usó la velocidad
de enfriamiento que se describe en la norma ASTM D 97-66,
esto es, una velocidad de enfriamiento de aproximadamente
0,5^oC/min (=30^oC/hora). En la segunda serie de experimen-
20 tos se redujo la velocidad de enfriamiento a 5^oC/hora y
se tomó como punto de congelación la última temperatura
a la que se veía fluir el petróleo (según se define en el
método ASTM D 97-66). La Tabla A muestra que, con enfria-
miento relativamente rápido, el efecto de los polímeros
25 A y B sobre el punto de congelación era igual o superior
al del polímero C y al de un depresor comercial del pun-
to de congelación, D. Con enfriamiento lento (segunda se-
rie de experimentos) el descenso del punto de congelación
obtenido con los polímeros A y B de acuerdo con la inven-
30 ción fue mucho mayor que con los polímeros C y D.

14.5.72.

401382



TABLA A

	<u>50</u>	<u>50</u>	<u>40</u>
<u>Temperatura de recalentamiento °C</u>			
<u>Temperatura de adición, °C</u>	<u>50</u>	<u>40</u>	<u>40</u>
	<u>punto de congelación, °C</u>		
Velocidad de enfriamiento 30°C/hora	24	24	24
Crudo de petróleo céreo	21	12	9
" " " " + 400 ppm C	21	24	15
" " " " + 400 ppm D	12	12	12
" " " " + 400 ppm A	12	12	12
" " " " + 400 ppm B			
Velocidad de enfriamiento 5°C/hora	24	24	24
Crudo de petróleo céreo	24	24	21
" " " " + 400 ppm C	21	21	12
" " " " + 400 ppm D	0	0	<-3
" " " " + 400 ppm A	6	6	6
" " " " + 400 ppm B			

14.4.72.

EJEMPLO II

En este ejemplo se simuló el bombeo de un crudo de petróleo a través de un oleoducto. El paso del petróleo a través del oleoducto se simuló mediante un movimiento lento (agitación) con enfriamiento, el bombeo se simuló mediante compresión ocasional a través de una boquilla. Una detención del petróleo en el oleoducto, que puede ocurrir en caso de una perturbación, se simuló mediante enfriamiento del crudo de petróleo estancado en un serpentín.

Se llenó un vaso con crudo de petróleo a aproximadamente 30°C y se agitó lentamente con enfriamiento a una velocidad de 3°C por día. El contenido del vaso se comprimió a través de una boquilla con un diámetro de 0,5 mm y una longitud de 2 cm a 30°C, 15°C, 13,5°C y 12,5°C, respectivamente. Cuando se había alcanzado una temperatura de 11,5°C, se llenó con petróleo del vaso un serpentín de una longitud de 16 m y un diámetro de 6 mm. Este serpentín en el que el petróleo estaba estancado se enfrió a continuación a una velocidad de 3°C por día hasta que se hubo alcanzado una temperatura de 9°C. Se determinó entonces la presión que se necesitaba para comenzar el flujo en el serpentín ejerciendo una presión creciente sobre el contenido del mismo (cada cuarto de hora el aumento de presión fue un 1 N/m²). Cuando el crudo de petróleo en el serpentín comenzó a agitarse, la presión se aumentó a 3 N/m² y se determinó la viscosidad del contenido del serpentín después de 50 y 100 segundos.

En tres experimentos subsiguientes se utilizaron las siguientes composiciones de crudo de petróleo:
14.4.72.

401382



21 ABR 1972

un crudo de petróleo céreo del Norte de África que contenía un copolímero de un acrilato de alcohol (número medio de átomos de carbono en la cadena de alcohol 19,5) y 4-vinilpiridina (proporción en el copolímero 2:1; polímero E), el mismo petróleo con polímero C, y el mismo petróleo con el depresor comercial de punto de congelación D. En la Tabla B se presentan los resultados; puede verse que el crudo de petróleo que contiene el polímero E de acuerdo con la invención, se pone mucho más fácil en movimiento de nuevo que los crudos de petróleo que contienen C y D. Ya que en los oleoductos para transporte a larga distancia, actualmente en uso las bombas no pueden suministrar una presión de más de 8 N/m^2 , solamente el crudo de petróleo que contiene el polímero E puede transportarse a través de este oleoducto, ya que volver a poner en movimiento un crudo de petróleo que ha estado detenido durante algún tiempo, a aproximadamente 9°C es muy difícil, si no imposible, con los crudos de petróleo céreos que contienen C y D.

TABLA B

<u>Polímero</u>	<u>E</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Concentración (ppm)	200	400	400
Límite elástico a 9°C (N/m^2)	1,5	7,5	>20
Viscosidad (p) después de 50 s	< 1	-	-
después de 100 s		850	

EJEMPLO III

Se preparó un copolímero (polímero F) de acrilatos de alcohol (número medio de átomos de carbono en las cadenas de alcohol 19) y 4-vinilpiridina (propor-

401382

21 ABR. 1952



ción molar entre acrilato de alcohol y 4-vinilpiridina
3,3:1, PM_n 60.000). Se disolvieron los polímeros C, E y
F en tres tipos de crudos de petróleo céreos y se deter-
minaron los puntos de congelación mediante enfriamiento
5 a una velocidad de $3^{\circ}C$ por día. Para simular el cizalla-
miento que ocurre durante el paso de las composiciones de
crudo de petróleo a través de una bomba, las composicio-
nes de crudo de petróleo fueron sometidas a cizallamiento
comprimiéndolas a través de una boquilla con una longitud
10 de 17 mm y un diámetro de 1,2 mm cuando el enfriamiento
alcanzó una temperatura de $22^{\circ}C$ y $18^{\circ}C$. En varios casos
el paso a través de esta boquilla se repitió a $15^{\circ}C$. La
Tabla C muestra los resultados. Puede verse que los polí-
meros E y F (de acuerdo con la invención) proporcionaron
15 composiciones de crudo de petróleo que después del ciza-
llamiento tienen puntos de congelación inferiores a los
de las composiciones de crudo de petróleo que contenían
el polímero C, que no está de acuerdo con la invención.

14.4.72.

14.4.72.

TABLA C

	Norteafriicano		Nigeriano		Norteafriicano	
Tipo de crudo de petr6leo c6reo						
Temperatura de adici6n, 9C	30	30	22	30		
Cizallado a 9C	- 21 21	- 21 21	- 21 21	- 21 21	- 21 21	- 21 21
	18 18	18 18	18 18	18 18	18 18	18 18
	15	15	15	15	15	15
pol6mero						
Ninguno	18 -	- 6	- 6	- 21	- 21	- 21
E	0 6 9	9 <-12	<-12 <-12	<-12 -3	0 0	0 0
F	3 12 6	6 <-12	<-12 <-12	<-12 -6	0 0	6 6
C	9 18 -	- <-12	9 <-12	9 -9	12 12	12 12
						401382



401382



límero se aplica en una proporción de 0,001 hasta 2% en peso.

5 6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el polímero se incorpora a temperatura normal o elevada.

7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el polímero se incorpora a 20-50°C.

10 8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el polímero puede considerarse que ha sido obtenido mediante copolimerización de compuestos olefínicamente no saturados.

15 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que las cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos con al menos 10 átomos de carbono del polímero son saturadas y no ramificadas.

20 10.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el cual las cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos con al menos 10 átomos de carbono por lo menos del polímero contienen como mínimo 14 y como máximo 30 átomos de carbono.

25 11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en que dichas cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos contienen como mínimo 16 y como máximo 26 átomos de carbono.

30 12.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el polímero consiste de una cadena principal formada de átomos de carbono, cuya cadena principal lleva las cadenas late-

14.4.72.

A handwritten signature or set of initials, possibly "S" or "B", written in dark ink. It is located at the bottom left of the page, below the date.



rales de hidrocarburos alifáticos con al menos 10^9 átomos de carbono y los anillos heterocíclicos.

5 13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dichas cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos están unidas indirectamente a la cadena principal a través de uno o más átomos de oxígeno y/o carbono.

10 14.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, en el que el anillo heterocíclico está unido directamente a la cadena principal.

15 15.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que el peso molecular medio numérico del polímero está comprendido entre 1000 y 1.000.000, en particular - entre 4.000 y 100.000.

20 16.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que las cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos con al menos 10 átomos de carbono presentes en cada molécula difieren en la longitud de la cadena en un número de átomos de carbono.

25 17.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en la que en el polímero está presente un átomo de nitrógeno en los anillos heterocíclicos.

18.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en que el anillo heterocíclico es un anillo de piridina.

30 19.- Un procedimiento de acuerdo con una

401382



cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en el que el polímero se prepara mediante copolimerización por radicales.

5 20.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en el que se usa 4-vinilpiridina en la preparación del polímero.

10 21.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en el que se usan en la preparación del polímero ésteres alcohólicos del ácido acrílico.

15 22.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-21, en el que la proporción entre el número de cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos con al menos 10 átomos de carbono y el número de anillos heterocíclicos presentes en los polímeros está comprendida entre 1:5 y 20:1.

20 23.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que el polímero es un copolímero de 4-vinilpiridina y acrilatos de alcohol.

25 24.- Un procedimiento para la preparación de una composición de crudo de petróleo, que comprende de añadir a un crudo de petróleo céreo un polímero según se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-23, como tal o en la forma de un concentrado.

30 25.- Un procedimiento para mejorar las propiedades de fluidez de un crudo de petróleo céreo.

4.10.72



401382

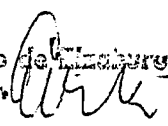
-9 OCT 1972



Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antece y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas -
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -9 OCT. 1972

Alberto del Mazo
Por Poder 

4.10.72

- 25 -

JGA.