

**CONCEDIDA**  
13 JUL. 1976

S/Rff: Docket 720030-A-SPN

N/Ref.: O.G. 29.685.-NY.

43512

PATENTE DE INTRODUCCION

Incl. Cl.: F17D

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

**Sobre:**

**"PROCEDIMIENTO PARA TRANSPORTAR UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS  
EN FORMA DE PAPILLA"**

-----

**Solicitante: MARATHON OIL COMPANY, de nacionalidad norteamer-  
ricana, con domicilio en: 539 South Main Street -  
FINDLAY, OHIO 45840 (U.S.A.)**

-----

Esta invención se refiere al transporte de mezclas de hidrocarburos viscosas. El hidrocarburo, por ejemplo el petróleo bruto, es fraccionado primeramente en por lo menos dos fracciones, se congela una fracción en partículas de forma esférica y luego se forma una papilla con la otra fracción y la papilla es transportada preferentemente en un conducto.

5.

Resulta muy difícil el bombeado de crudos viscosos a temperaturas inferiores a la temperatura de fluidez crítica de los mismos. Han sido estudiados métodos de transferencia térmica y agentes químicos para mejorar las propiedades de flujo de los fluidos. Se ha ensayado sustancias para rebajar la temperatura de fluidez crítica así como diluyentes para mejorar la bombeabilidad. Se ha ensayado también agentes rompedores de la viscosidad pero con poco éxito. Además, el petróleo ha sido congelado, suspendido en agua y la combinación bombeada a temperaturas inferiores a la temperatura de fluidez crítica del petróleo bruto.

10.

15.

Los ejemplos de patentes que representan la especialidad incluyen:

20.

Kells en la patente estadounidense 271.080 separa la cera de los crudos bombeando el crudo, por ejemplo en pequeñas corrientes o chorros, dentro del fondo de un tanque que contiene una salmuera a una temperatura suficientemente baja para congelar la cera. La cera congelada es recuperada en la salmuera.

25.

Persch en la patente estadounidense 1.154.485 inyecta aire bajo presión dentro del crudo para formar una emulsión de aire y petróleo para incrementar la fluidez del petróleo.

30.

Oberfell y otros en la patente estadounidense 2.526.966 describe el transporte de crudos viscosos retirando los hidrocarburos ligeros (incluyendo la gasolina de destilación directa), hidrogenando el residuo para aumentar la fluidez del mismo y combinando después el producto hidrogenado y los hidrocarburos lige-

ros y bombeando la mezola.

5. Chilton y otros en la patente estadounidense 2.821.205 forma una película de agua sobre la pared interior de la tubería para mejorar la bombeabilidad del petróleo viscoso. Además, puede mezclarse un petróleo ligero o gas de boca de pozo condensado con el petróleo bruto para reducir la viscosidad. Se puede agregar agentes tales como fosfatos y polifosfatos para incrementar la facultad del agua para adherirse selectivamente a la tubería de acero y para desplazar todo el petróleo de la superficie de la tubería sin formar una emulsión.

10. Scott y otros en la patente estadounidense 3.269.401 describe el modo para facilitar el flujo del petróleo que contiene cera en una tubería por disolución en el petróleo, a presión superatmosférica y mientras se halla por encima de su temperatura de fluidez crítica, de un gas, por ejemplo  $N_2$ ,  $CO_2$ , gas de combustión, e hidrocarburos conteniendo menos de 3 átomos de carbono. El "gas queda asociado en cierto modo con los cristales de cera y evita que la cera precipitada se aglomere para formar estructuras de cera fuertes". Igualmente, el gas se acumula sobre las superficies de las partículas de cera —especialmente las más grandes— para formar películas de envueltas de gas que aislan las partículas una de otra e impide la combinación de las partículas de cera.

25. Kane en la patente estadounidense 3.425.429 transporta los crudos viscosos formando una emulsión de aceite-en-agua, conteniendo el agua un surfactante no iónico,

30. Watanabe en la patente estadounidense 3.468.986 forma partículas esféricas de cera fundiendo la cera, dispersándola después en un no-disolvente líquido (por ejemplo agua) mantenido a una temperatura superior a la temperatura de solidificación de la cera y refrigerando posteriormente la dispersión para solidifi

car las gotitas dispersadas en partículas sólidas discretas. Las partículas pueden ser revestidas con sólidos de revestimiento finamente divididos tales como el carbonato cálcico, etc. Watana-  
5. las partículas cerosas por moldeado, formación de gránulos, se-  
cado por pulverización, extrusión, etc.

Titus en la patente estadounidense 3.527.692 transporta  
la pizarra bituminosa machacada en una papilla disolvente. La pi-  
zarras bituminosa es primeramente molida a un tamaño de malla de  
10. 140-325 y posteriormente suspendida en un disolvente tal como  
petróleo bruto, aceite de pizarra destilado, o una fracción del  
mismo.

Allen en la patente estadounidense 3.548.846 describe  
el transporte de los crudos cerosos por incorporación de propano  
15. o butano al crudo.

Vairogs en la patente estadounidense 3.618.624 transpor-  
ta crudos viscosos por incorporación de un gas miscible, por ejem-  
plo CO<sub>2</sub>, metano, etano, etc. al crudo para reducir la viscosidad  
del crudo viscoso.

20. La técnica anterior ha usado también líneas trazadoras  
y grandes cambiadores térmicos colocados de manera intermitente  
a lo largo de la tubería para mantener el petróleo bruto por en-  
cima de su temperatura de fluidez crítica y facilitar así el bom-  
beado del mismo. La principal desventaja de estos métodos es que  
25. el petróleo bruto tiende a "solidificarse" durante las paradas.

Esta tecnología, con excepción de los sistemas de trans-  
ferencia térmica y los sistemas de suspensión de petróleo bruto-  
agua, ha resultado ser generalmente poco atractiva económicamente  
desde el punto de vista comercial.

30. Los solicitantes han descubierto un proceso comercial-

- mente atractivo para el transporte de mezclas de hidrocarburos viscosos fraccionando primeramente la mezcla de hidrocarburos en por lo menos dos fracciones, teniendo una fracción una temperatura de fluidez crítica relativamente elevada y la otra una temperatura de fluidez crítica relativamente baja, sometiendo después la fracción de temperatura de fluidez relativamente elevada a un proceso de congelación, por ejemplo de formación de gránulos, para formar partículas sólidas (preferentemente esféricas) que tienen un diámetro medio de 0,05-20 mm., y mezclando después al menos una parte de las partículas con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica y transportando la papilla (preferentemente en una tubería). La tubería se halla preferentemente a una temperatura inferior a la temperatura de solución media de las partículas.

15.

Realizaciones preferidas de la invención

- Las mezclas de hidrocarburos que tienen unas temperaturas medias de fluidez crítica superiores a temperaturas estacionalmente del ambiente del sistema de transporte, por ejemplo una tubería, son aplicables particularmente con esta invención. Los ejemplos de mezclas de hidrocarburos incluyen el petróleo bruto, aceite de pizarra, petróleo de arena bituminosa, fuel-oil, gas-oil, mezclas de hidrocarburos similares y mezclas de dos o más del mismo tipo o diferentes mezclas de hidrocarburos. Los crudos son particularmente útiles con esta invención y especialmente los clasificados como crudos "cerosos". Los ejemplos de estos últimos incluyen los crudos que presentan un aspecto del "gel ceroso" a temperatura estacionalmente del ambiente y que contienen de 1 a 80% aproximadamente de cera (se define la cera como el precipitado que se forma después de disolver una parte del crudo en 10 partes de metil etil quetona a 80° C aproximadamente y una vez enfriada la mezcla a -25° C.) y preferentemente los que tienen

una temperatura de fluidez crítica media superior a la temperatura mínima media del sistema de transporte, por ejemplo una tubería. Los ejemplos de temperaturas de fluidez crítica media de los crudos particularmente útiles con esta invención incluyen

5. de -10 a 200° F (-23 a 93,3°C) aproximadamente y con preferencia de 0° a 150° F (-17 a 65,5°C) aproximadamente.

La mezcla hidrocarbonada es fraccionada primeramente en por lo menos dos fracciones, una fracción de evaporación que tiene una temperatura de fluidez crítica relativamente baja (identificada también por tener una densidad y viscosidad

10. a una temperatura dada más baja que la mezcla hidrocarbonada original) y una fracción residual que tiene una temperatura de fluidez crítica relativamente alta (identificada también por tener una densidad y viscosidad a una temperatura dada superior a la de la mezcla hidrocarbonada original). La fracción residual puede ser cualquier porción de la mezcla hidrocarbonada original, por ejemplo, puede ser del 1 al 80% aproximadamente y con preferencia del 20 al 70% aproximadamente y más preferiblemente del 30 al 60% aproximadamente en peso de la mezcla

15. hidrocarbonada original. Es preciso sobreentender que puede obtenerse otras fracciones diferentes de las fracciones de evaporación y residual y usar éstas en otras corrientes de elaboración.

20.

Se puede llevar a cabo la fraccionación a presión atmosférica, presión sub- o superatmosférica y a baja y alta temperaturas por procesos tales como la destilación, extracción con disolventes, fraccionación de membrana, cristalización, o cualquier proceso que separe la mezcla hidrocarbonada en por lo menos dos fracciones. Opcionalmente, puede craquearse hasta el

25. 50%, preferentemente hasta el 42% y más preferiblemente hasta

30.

el 33% en volumen de la fracción equivalente de temperatura de fluidez crítica elevada (por procedimientos térmicos, de hidrogenación, catalíticos o combinaciones de los mismos) durante la fraccionación o antes de la congelación.

5.

La fracción de temperatura de fluidez crítica baja debería tener una temperatura de fluidez crítica de por lo menos 12 F (0,555°C) y preferiblemente por lo menos 52F (2,77°C) aproximadamente por debajo de la media de la gama de temperatura mínima del sistema de transporte, por ejemplo una tubería o una combinación de tubería y batería de tanques.

10.

Una vez fraccionada la mezcla hidrocarbonada, se recoge la totalidad o al menos una porción (preferiblemente al menos el 50%) de la fracción de temperatura de fluidez crítica alta o

15.

la fracción residual y posteriormente es congelada y molida la misma para formar partículas sustancialmente sólidas que tienen un diámetro medio de aproximadamente 0,05 a 20 o más mm. (milímetros) y preferiblemente de 0,1 a 5 mm. aproximadamente y más preferiblemente de 0,5 a 3 mm. aproximadamente. Las partículas son preferiblemente de forma esférica y pueden ser de tamaños

20.

diametrales sustancialmente uniformes o al azar. Se lleva a cabo la molienda por granulación, extrusión, moldeo, fragmentación, trituración, y métodos similares para dispersar o desintegrar el material no congelado o congelado. Cuando se usa fragmentación o trituración, la molienda tiene lugar preferiblemente después de la congelación. La congelación tal como es aquí utilizada incluye la solidificación, cristalización, darle una consistencia similar a la jalea, etc.

25.

30.

La fracción de temperatura de fluidez crítica alta se encuentra preferiblemente de 1 a 150°F (0,555 a 83,3°C) aproximadamente y más preferiblemente de 10 a 100°F (5,55 a 55,55°C) aproximadamente por encima de su temperatura de congelación me-

- dia cuando entra en las etapas de congelación y molienda. Puede llevarse a cabo la formación de gránulos por pulverización de la fracción residual en una torre de granulación donde los gránulos se ponen en contacto con gas (por ejemplo aire,  $N_2$ ,  $CO_2$ , gas natural, o gases similares) y/o agua. Opcionalmente, los gránulos son recogidos en un baño de agua en el fondo de la torre. El aire es el gas preferido y es movido preferiblemente a través de la torre de granulación, por convección natural o forzada, a velocidades suficientes para no rebasar la cadencia de caída o de sedimentación de los gránulos que caen a través de la torre de granulación; resultan útiles unas velocidades del aire inferiores a aproximadamente 6,1 metros/segundo y preferiblemente inferiores a 3,05 metros/segundo y más preferiblemente inferiores a aproximadamente 1,525 metros/segundo. La temperatura del aire que entra en la torre de granulación es preferiblemente de 1 a 230°F (0,555 a 126,6°C) aproximadamente y más preferiblemente de 10 a 150°F (5,55 a 83,3°C) aproximadamente por debajo de la temperatura de congelación de los gránulos. La temperatura del aire que abandona la torre de granulación es preferiblemente de aproximadamente 230°F (126,6°C) por debajo a aproximadamente 150°F (83,3°C) por encima y más preferiblemente de aproximadamente 100°F (55,5°C) por debajo a aproximadamente 10°F (5,55°C) por encima de la temperatura de congelación media de la fracción de temperatura de fluidez crítica alta que entra en la torre de granulación. El agua es pulverizada preferiblemente en la torre junto con el aire, hallándose el agua a una temperatura de por lo menos 5°F (2,66°C) aproximadamente y preferiblemente por lo menos a 20°F (11,1°C) aproximadamente por debajo de la temperatura de congelación de la fracción de temperatura de fluidez crítica alta. Igualmente, es preferible que el agua sea pulverizada en la torre en una dirección normal a la dirección de flujo del aire.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

- Otro método para dispersar la fracción de temperatura de fluidez crítica alta consiste en extrusionar o pulverizar la misma en el agua, preferiblemente de 5 a 100°F (2,66 a 55,5°C) aproximadamente y más preferiblemente de 130 a 220°F (72,2 a 122,2°C) aproximadamente por encima de su temperatura de congelación media. El agua fluye con preferencia en contracorriente al movimiento de la fracción introducida de temperatura de fluidez crítica alta y más preferiblemente el agua se presenta en flujo turbulento en el punto de inyección de la fracción de temperatura de fluidez crítica alta. La fracción de temperatura de fluidez crítica alta dispersada es congelada posteriormente mezclando agua más fría, por ejemplo a temperatura ambiente aproximadamente, con la mezcla acuosa. La fracción congelada es separada posteriormente del agua, transformada en papilla con la fracción de temperatura de fluidez crítica baja y posteriormente transportada.

- Se puede incorporar un surfactante a la fracción de temperatura de fluidez crítica alta antes de su congelación, por ejemplo se puede mezclar el mismo con la fracción antes/o en el momento de entrada de la misma en la torre de granulación. Son útiles cantidades en volumen de aproximadamente 0,0001 a 20% y preferiblemente de aproximadamente 0,001 a 10%, y más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 1% en volumen, basado en la fracción. El surfactante debería tener suficiente propiedad oleófila para solubilizarse o actuar como si fuera miscible con la fracción. Se postula que las moléculas de surfactante tienden a orientar su porción hidrófila radialmente en la superficie de la gotita. Teóricamente, ocurre lo que precede cuando se forma las gotitas de cera, imprimiendo una propiedad más hidrófila a la gotita. Los ejemplos de surfactantes útiles incluyen los ácidos grasos (por ejemplo los que contienen de 10 a 20 átomos de

carbano aproximadamente) y preferiblemente las sales que contienen cationes monovalentes de los mismos. El monolaurato de sorbitán constituye un ejemplo de un surfactante útil. Preferiblemente el surfactante es un sulfonato del petróleo que tiene

5. preferiblemente un catión monovalente, por ejemplo  $\text{Na}^+$ , y preferiblemente de un peso equivalente medio de aproximadamente 200 a 600 y más preferiblemente de 250 a 500 y más preferiblemente de 350 a 420 aproximadamente.

Una vez congelada la fracción de temperatura de fluidez crítica alta al tamaño de partícula deseado, se forma una papilla (por ejemplo se combina o mezcla) de la menos una porción y preferiblemente todas las partículas con la fracción de temperatura de fluidez crítica baja. La concentración de la fracción congelada en la papilla es preferiblemente del 1 al 80% aproximadamente y más preferiblemente del 5 al 55% aproximadamente y más preferiblemente del 10 al 50% aproximadamente en peso. Durante la

10. operación de formación de la papilla, la temperatura de la fracción de temperatura de fluidez crítica baja es preferiblemente de aproximadamente 30° F (16,6°C) por debajo a aproximadamente

15. 30° F (16,6°C) por encima y más preferiblemente de aproximadamente 20° F (11,1°C) por debajo a aproximadamente 20° F (11,1°C)

20. por encima de la temperatura estacionalmente ambiental, mínima, del sistema de transporte. Igualmente, la temperatura de la fracción de temperatura de fluidez crítica baja durante la formación de la

25. papilla debería ser inferior y preferiblemente al menos de aproximadamente 5° F (2,6°C) y más preferiblemente al menos de aproximadamente 15° F (8,33°C) y más preferiblemente al menos de aproximadamente 30° F (16,6°C) por debajo de la temperatura de solución de la fracción de temperatura de fluidez crítica alta congelada. Se

30. puede mezclar un diluyente líquido, tal como gasolina de desti-

- lación directa, condensado de yacimiento, o hidrocarburo similar, con la fracción de temperatura de fluidez crítica baja bien sea antes o bien después de la operación de formación de la papilla cualquier diluyente que sea miscible con la fracción de
5. temperatura de fluidez crítica baja y que tenga preferiblemente una temperatura de fluidez crítica más baja que la temperatura mínima media del sistema de transporte es útil con esta invención.
10. Puede añadirse a la papilla agentes químicos para facilitar la suspensión de la fracción congelada, por ejemplo polímeros de peso molecular elevado. Se puede mezclar igualmente agentes reductores de viscosidad, reductores de la temperatura de fluidez crítica, agentes reductores de fricción con la papilla para darle las propiedades deseadas.
15. Una vez congelada la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada o durante la congelación y/o la molienda de la misma, las partículas pueden ser revestidas con un material sólido. Ello inhibe la aglomeración de las partículas y puede permitir temperaturas más altas de la papilla durante su transporte.
20. Ejemplos de tales revestimientos incluyen los descritos en la patente estadounidense 3.468.986 de Watanabe. Cuando es granulada la fracción de temperatura de fluidez crítica alta, el revestimiento puede ser aplicado como una pulverización, bien sea acuosa o anhidra, o como un baño acuoso conteniendo
25. el material sólido. Los ejemplos de materiales de revestimiento útiles incluyen las sales inorgánicas y orgánicas de los metales del Grupo II, III, IV-A, V, VI, VII y VIII de la Tabla Periódica; resinas sintéticas tales como el acetato de celulosa, poliestireno, polietileno, acetato de polivinilo, y resinas
30. similares; y otros materiales tales como la arcilla (por ejemplo

bentonita), caolín, tierra de batán y otros silicatos de aluminio, piedra caliza, etc. El carbonato cálcico constituye un material de revestimiento preferido.

5. Se puede mezclar con la papilla un gas miscible con la fracción de temperatura de fluidez crítica baja pero preferiblemente no miscible con la fracción congelada para reducir la viscosidad de la papilla. El gas puede ser líquido a la temperatura y la presión del sistema de transporte. Los ejemplos de tales gases miscibles incluyen el  $\text{CO}_2$ , hidrocarburos inferiores
10. conteniendo menos de 4 átomos de carbono, etc. Igualmente, se puede inyectar el gas miscible en la papilla bajo unas condiciones tales que el gas esté presente en concentraciones mayores que a las condiciones atmosféricas. Preferiblemente, la mezcla es saturada con  $\text{CO}_2$  a presiones superatmosféricas.

15. La papilla puede ser transportada a granel, por ejemplo en vagones-cisterna, remolques-cisterna, camiones-cisterna, barcas-cisterna, buques-cisterna o medios similares, pero es transportada preferiblemente en un conducto, tal como una tubería. Desde luego, el conducto o sistema de tubería tendrá baterías
20. de tanques, es decir tanques de recogida o mantenimiento, asociados con él.

- La papilla puede ser transportada bajo condiciones de flujo laminar transitorio (por ejemplo de una gama de Número Reynolds de aproximadamente 2.000 a 4.000) o turbulento en el conducto. Pueden ser preferidas las condiciones de flujo turbulento cuando se desee mantener las partículas congeladas en un estado dispersado "homogéneo".
- 25.

- La papilla es transportada preferiblemente en un conducto en el que la temperatura máxima media del conducto en por lo menos su mayor longitud inicial se halla por debajo de la temperatura de solución de la fracción congelada. La temperatura
- 30.

- máxima media del conducto es preferiblemente de por lo menos aproximadamente 1°F (0,555°C) por debajo y más preferiblemente al menos aproximadamente 5°F (2,6°C) por debajo de la temperatura de solución media de la fracción congelada en la papilla - la temperatura de solución tal como es usada aquí significa la temperatura a la que sustancialmente todas las partículas congeladas están en solución en la fase continua de la papilla. Además, la temperatura media del conducto no debería ser inferior a la temperatura de fluidez crítica media de la fracción de baja temperatura de fluidez crítica y es preferiblemente al menos de 1°F (0,555°C) aproximadamente y más preferiblemente de por lo menos 5°F (2,66°C) aproximadamente por encima de esta temperatura de fluidez crítica.
- 5.
- 10.

Ejemplos de trabajo:

15.

EJEMPLO 1

- Un crudo ceroso procedente del Campo de Altamont en la Cuenca Uinta de Utah tiene una gravedad API media de aproximadamente 40° y tiene una temperatura de fluidez crítica media de aproximadamente 110°F (43,3°C). Este crudo es destilado de tal modo que se retire un 32% en peso del crudo como una fracción de evaporación (es decir fracción de baja temperatura de fluidez crítica). La temperatura de la parte alta final de la columna de destilación es de 266°F (130°C) y la temperatura final de la fracción residual (es decir la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada) es de 581°F (305°C). La temperatura de fluidez crítica de la fracción residual es de 118°F (47,7°C). La fracción residual es granulada por pulverización de la misma a una temperatura de 160°F (71,1°C) en la atmósfera (aire a 80°F (26,6°C)) a través de una boquilla circular de 0,355 mm. a una cadencia de aproximadamente 1,135 litros/hora. Se mantiene la temperatura de
- 20.
- 25.
- 30.

la boquilla a 118°F-127°F (47,7-52,7°C). Al abandonar el líquido la boquilla, se solidifica el mismo en bolitas al ponerse en contacto con el aire. El tamaño diametral medio de las bolitas es de aproximadamente 0,1-1 mm. Las bolitas caen aproximadamente 2,286 metros dentro de la fracción de evaporación, manteniéndose la papilla resultante a 32°F (0°C) aproximadamente.

5.

La papilla es bombeada a través de un tubo de 6,1 metros de longitud y 12,7 mm. en serie con 2,438 metros de tubería de 12,7 mm. a una cadencia de aproximadamente 14-28,28 litros por minuto. Durante el bombeado, la temperatura no rebasa en momento alguno los 74°F (23,3°C).

10.

Después del bombeado, se examina la papilla y se comprueba que las bolitas no están sustancialmente cizalladas y no están en solución con la fracción de evaporación.

15.

#### EJEMPLO II

Se destila un crudo viscoso que tiene una temperatura de fluidez crítica de aproximadamente 117°F (47,2°C) y una gravedad API de aproximadamente 40° para obtener 44% en peso de fracción de evaporación y 56% en peso de fracción residual. La columna de destilación tiene una temperatura media en su parte alta de 500°F (259,9°C) en el punto extremo y una temperatura de fondo de aproximadamente 700°F (371,1°C) en el punto extremo. La presión de la columna de destilación es de aproximadamente 632 mm. Hg ab. La fracción residual es separada y enviada a una torre de granulación. La fracción residual (temperatura de fluidez crítica media = 128°F (43,3°C)) es pulverizada a 180°F (82,2°C) en una torre de granulación. La temperatura media del aire que entra en la torre es de aproximadamente 70°F (21,1°C) y la temperatura media del aire que la abandona es de aproximadamente 75°F (23,8°C), siendo la velocidad media del aire de aproximadamente 610 mm/segundo. Se pulveriza (atomiza) aproximadamente 757 litros/hora de agua den-

20.

25.

30.

tro de la sección inferior de la torre para facilitar la congelación de los gránulos. Los gránulos descienden aproximadamente 8,23 metros al fondo de la torre de granulación donde son recogidos en agua mantenida a 60-65°F (15,5-18,3°C). El tamaño diámetro medio de los gránulos es de aproximadamente 0,8-1,25 mm.

5.

La suspensión acuosa de los gránulos es separada en agua y gránulos. Posteriormente, se mezcla los gránulos con la fracción de evaporación a 40°F (4,4°C) aproximadamente. La papilla formada es transportada a una tubería a temperaturas no superiores a 75°F (23,8°C) bajo condiciones de flujo laminar y transitorio. Se observa que la papilla actúa como un plástico Bingham.

10.

#### EJEMPLO III

Se repite el procedimiento del ejemplo II con la excepción de que se granula la fracción residual en un baño acuoso que contiene aproximadamente 1% en peso de carbonato cálcico. El carbonato cálcico recubre los gránulos con por lo menos una capa mono-molecular del carbonato. Ello inhibe la aglomeración de los gránulos e inhibe también la solución de los gránulos en la fracción de evaporación.

15.

20.

#### N O T A

La Patente de Introducción, que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA TRANSPORTAR UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS EN FORMA DE PAPILLA", citándose como Fuente de Procedencia Patente norteamericana número 3.804.752, según las características esenciales de las siguientes:

25.

#### R E I V I N D I C A C I O N E S

1º.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, procedimiento que comprende el fraccionamiento de la mezcla de hidrocarburos en por lo menos una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente

30.

- baja y una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta, congelando sustancialmente al menos una porción de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta para obtener partículas congeladas y mezclando posteriormente
5. las partículas congeladas con la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja a una temperatura inferior aproximadamente a la temperatura de solución de las partículas congeladas en la fracción de temperatura de fluidez crítica baja y transportando la papilla formada en el sistema de transporte.
10. 2ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que la mezcla de hidrocarburos es un petróleo bruto "ceroso".
- 3ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 2ª, en el que el petróleo bruto "ceroso" tiene una concentración de cera media del 1 al 80% aproximadamente en peso.
15. 4ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 2ª, en el que el petróleo bruto "ceroso" tiene una temperatura de fluidez crítica media superior a la temperatura media estacionalmente mínima del sistema de transporte.
20. 5ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que la mezcla de hidrocarburos es un petróleo bruto que tiene una temperatura de fluidez crítica media de aproximadamente -10 a 200°F (-23,3 a 93,3°C).
25. 6ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que el sistema de transporte es un conducto.
30. 7ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 6ª, en

el que se transporta la papilla en el conducto bajo una condición de flujo sustancialmente laminar.

5. 8ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 6ª, en el que se transporta la papilla bajo una condición de flujo sustancialmente turbulento.

10. 9ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se transporta la papilla bajo una condición de flujo sustancialmente transitorio.

15. 10ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se efectúa la papilla a una temperatura de por lo menos 5ºF (2,66ºC) aproximadamente por debajo de la temperatura de solución media de las partículas congeladas en la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja.

20. 11ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se congela la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta a una temperatura de por lo menos 5ºF (2,66ºC) por debajo de su temperatura de fluidez crítica.

12ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se efectúa la congelación por granulación.

25. 13ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se craquea hasta un 50% en peso de la cantidad equivalente de la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada antes de ser congelada.

30. 14ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hi-

drocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 12, en el que el diámetro medio de las partículas congeladas es de aproximadamente 0,05 a 20 mm.

5. 15<sup>a</sup>.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, procedimiento que consiste cuando se trata de transporte en un conducto de un petróleo crudo "ceroso" en forma de papilla, en fraccionar el petróleo crudo en por lo menos una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja y una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta, equivaliendo la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta a aproximadamente el 1-80% en peso del peso original del petróleo bruto; congelar sustancialmente al menos una porción de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta para obtener partículas congeladas; mezclar posteriormente las partículas congeladas con la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja a una temperatura inferior aproximadamente a la temperatura de solución de las partículas congeladas de la fracción de baja temperatura de fluidez crítica; y transportar la papilla en un conducto a una temperatura inferior aproximadamente a la temperatura de solución de las partículas congeladas en por lo menos una mayor parte de la extensión inicial del conducto.

25. 16<sup>a</sup>.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que la concentración de las partículas congeladas en la papilla es de aproximadamente el 5 al 55% en peso.

30. 17<sup>a</sup>.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que la temperatura de fluidez crítica media del petróleo bruto está comprendida entre aproximadamente -10°F y 200°F (23,3 y 93,3°C).

5. 18.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que se craquea hasta un 50% en peso aproximadamente de la cantidad equivalente de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta antes de ser congelada.
10. 19.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que se efectúa la congelación en una torre de granulación.
20. 20.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que se efectúa la fraccionación por destilación.
15. 21.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que se efectúa la fraccionación por destilación y en el que se craquea al menos una porción del petróleo bruto durante la destilación.
20. 22.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que se mezcla un surfactante oleófilo con la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada antes de congelarla.
25. 23.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 22<sup>a</sup>, en el que se mezcla aproximadamente de 0,0001 a 20% en volumen, basado en la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada, de surfactante.
30. 24.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15<sup>a</sup>, en el que se mezcla con la papilla un gas miscible con la fracción de temperatura de fluidez crítica baja.
- 25.- Procedimiento para transportar una mezcla de hi-

drocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 24a, en el que el gas es CO<sub>2</sub>.

5. 26a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15a, en el que se mezcla con la papilla un agente reductor de fricción.

10. 27a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15a, en el que se mezcla un diluyente líquido con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica bien sea antes o bien después de formar la papilla.

15. 28a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15a, en el que el diámetro medio de las partículas congeladas es de aproximadamente 0,05 a 20 mm.

29a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15a, en el que las partículas congeladas son revestidas sustancialmente con un material sólido.

20. 30a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 29a, en el que el material sólido es una sal inorgánica o una sal orgánica de los metales del Grupo II, III, IV-A, V, VI, VII, y VIII de la Tabla Periódica.

25. 31a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15a, en el que el diámetro medio de las partículas congeladas es de 0,1 a 5 mm. aproximadamente.

30. 32a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15a, en el que las partículas congeladas son revestidas sustancialmente

con carbonato cálcico.

5. 33ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15ª, en el que la concentración de las partículas congeladas en la papilla es del 10 al 50% en peso aproximadamente.

34ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15ª, en el que se transporta la papilla bajo una condición de flujo sustancialmente laminar.

10. 35ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15ª, en el que se transporta la papilla bajo una condición de flujo sustancialmente transitorio.

15. 36ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15ª, en el que se transporta la papilla bajo una condición de flujo sustancialmente turbulento.

20. 37ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15ª, en el que las partículas congeladas son por término medio sustancialmente esféricas.

25. 38ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15ª, en el que el diámetro medio de las partículas congeladas es de 0,1 a 5 mm. aproximadamente y en el que las partículas congeladas tienen por término medio una forma sustancialmente esférica.

39ª.- PROCEDIMIENTO PARA TRANSPORTAR UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS EN FORMA DE PAPILLA.

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

Madrid, 27 FEB. 1975

MARATHON OIL COMPANY

P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZ  
P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZ  
P.P.