

S/Ref.: Docket 720079-A-SPN

N/Ref.: O.G. 29.686.-MY.

CONCEDIDA
PATENTE DE INTRODUCCION
13 JUL. 1978

435122

Int. Cl.: F17D

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

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

**Solicitante: La Compañía norteamericana: MARATHON OIL COMPANY,
con domicilio en: 539 South Main Street -
FINDLAY, OHIO 45840 (U.S.A.).-**

- Esta invención se refiere al transporte de mezclas de hidrocarburos viscosas, por ejemplo petróleo bruto, fraccionando primeramente la mezcla de hidrocarburos en por lo menos dos fracciones, congelando una fracción y combinando posteriormente la fracción congelada con una fracción más fluida y transportándola preferiblemente en un conducto. Se efectúa la congelación en una torre que dispone de una corriente continua de agua que la atraviesa para congelar la fracción.

Descripción de la técnica anterior

10. Resulta muy difícil el bombeado de mezclas de hidrocarburos viscosos a temperaturas inferiores a la temperatura de fluidez crítica de las mismas. 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, después de lo cual ha sido suspendido en agua y la combinación bombeada a temperaturas inferiores a la temperatura de fluidez crítica del petróleo bruto.

Los ejemplos de patentes que representan la especialidad incluyen:

25. 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.

30. Persch en la patente estadounidense 1.454.435 inyecta aire bajo presión dentro del crudo para formar una emulsión de aire y petróleo para incrementar la fluidez del petróleo.

Oberfell y otros en la patente estadounidense

5. 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 ligeros y bombeando la mezcla.

10. Chilton y otros en la patente estadounidense 2.821.205 forma una película de agua sobre la pared interior del tubo 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.

15. Scott y otros en la patente estadounidense 3.259.401 describen 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, tal como 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 envoltas de gas que aíslan las partículas una de otra e impiden la combinación de las partículas de cera.

20. 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.
- 25.
- 30.

Watanabe en la patente estadounidense 3.468.986 forma partículas esféricas de cera fundiendo esta última, dispersándola después en un líquido no disolvente (por ejemplo agua) mantenido a una temperatura superior a la temperatura de solidificación de la cera y refrigerando posteriormente la dispersión para solidificar las gotitas dispersadas en partículas sólidas discretas. Las partículas pueden ser revestidas con sólidos finamente divididos tal como el carbonato cálcico, etc. Watanabe dice que es conocido en la especialidad el modo de dispersar las partículas cerosas por moldeado, granulación, secado por pulverización, extrusión, etc.

Titus en la patente estadounidense 3.527.692 transporta la pizarra bituminosa machacada en una papilla disolvente. La pizarra bituminosa es molida primeramente a un tamaño de malla de 140-325 y posteriormente es 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 o butano al crudo.

Vairogs en la patente estadounidense 3.618.624 transporta los crudos viscosos por incorporación de un gas miscible, por ejemplo CO_2 , metano, etano, al crudo para reducir la viscosidad del mismo.

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

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

5. La invención del solicitante consiste en la fraccionación de una mezcla de hidrocarburos, por ejemplo crudo(s) de temperatura de fluidez crítica elevada, en por lo menos dos fracciones, una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja y una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta. Se introduce después al menos una porción, preferiblemente al menos un 50% y más preferiblemente casi la totalidad de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta en el fondo de una torre en la que fluye una corriente continua de agua en contracorriente a la fracción introducida de temperatura de fluidez crítica elevada. Se induce una turbulencia suficiente en la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada antes de que se ponga la misma en contacto con el agua dentro de la torre o al introducir la fracción en el agua dentro de la torre para hacer que se disperse la fracción en partículas discretas que tienen un diámetro medio de aproximadamente 0,05 a 20 mm. Las partículas ascienden dentro de la torre y son congeladas por el agua que fluye en contracorriente y a temperatura suficiente para congelar las partículas. Se permite a las partículas congeladas pasar a través de una interfase en la parte superior de la torre, siendo introducida la interfase obtenida a partir del agua y la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja dentro de la porción superior de la torre. Una porción de la papilla de encima de la interfase es retirada de la torre, y transportada, preferiblemente en una tubería, a una temperatura inferior aproximadamente a la temperatura de solución de las partículas congeladas.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1.- El petróleo bruto viscoso entra en una torre de fraccionación en la que se fracciona el crudo en una fracción de baja temperatura de fluidez crítica y una fracción de temperatura de fluidez crítica elevada. La fracción de temperatura de fluidez crítica elevada entra en un termo-cambiador (identificada en este punto como cera líquida) y posteriormente entra en el fondo de la torre donde se pone en contacto con el agua que fluye en contracorriente a la introducción de la cera líquida. El agua sale de la torre como agua caliente, con preferencia aproximadamente a la misma temperatura que la cera líquida que entra en el fondo de la torre. Un agitador imprime suficiente turbulencia al agua dentro de la porción inferior de la torre para facilitar la dispersión de la cera líquida en partículas discretas que tienen un diámetro medio de aproximadamente 0,1 a 5 mm. Al ascender la cera líquida dispersada dentro de la torre, la misma es congelada por el agua fría entrante. Las partículas congeladas suben a una interfaz obtenida por el agua y la fracción de baja temperatura de fluidez crítica (que entra por la parte superior de la torre) y forman una papilla en la fracción de baja temperatura de fluidez crítica. Se retira de la torre una porción de la papilla que se encuentra encima de la interfaz. Posteriormente, la papilla es transportada, preferiblemente en una tubería, a una temperatura media inferior aproximadamente a la temperatura de solución de la cera congelada en la fracción de baja temperatura de fluidez crítica.

Figura 2.- Se ilustra una forma de realización preferida de la invención. La fracción de temperatura de fluidez crítica elevada (en estado líquido) es mezclada con el agua caliente antes de que entre la fracción en el fondo de la torre. El agua caliente que abandona la torre es bombeada a través de un

- cambiador térmico (opcional) antes de ponerse en contacto con la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada, encontrándose el flujo de dos fases del agua caliente y la fracción bajo un flujo turbulento suficiente para facilitar la dispersión de la
5. fracción en partículas discretas dentro del agua caliente. Las grandes fuerzas de tensión superficial entre la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada y el agua facilitan la dispersión de la fracción en tamaños de partículas discretas. El agua fría entra por la porción superior de la torre y el agua
10. caliente sale por el fondo de la torre. La fracción dispersada asciende a través de la torre debido a la diferencia de gravedad específica y es congelada según avanza dentro del agua más fría en el interior de la torre. Una fracción de baja temperatura de fluidez crítica entra por la parte superior de la torre para mantener una fase continua de hidrocarburo y para formar una interfaz
15. en la porción superior de la torre con el agua. Las partículas congeladas pasan a través de la interfaz y forman una papilla con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica. Una porción de la papilla es retirada de la torre y transportada en un conducto a una temperatura inferior a la temperatura de solución de las partículas congeladas.
- 20.

- Las mezclas de hidrocarburos que tienen una temperatura media de fluidez crítica inferior a la temperatura estacionalmente ambiental del sistema de transporte, por ejemplo una tubería, son particularmente aplicables 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
25. particularmente útiles con esta invención y especialmente los cla
- 30.

sificados como crudos "cerosos". Los ejemplos de estos últimos incluyen los crudos que presentan un aspecto de "gel ceroso" a temperatura estacionalmente ambiental 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 30° C aproximadamente y una vez enfriada la mezcla a -25°C) y preferentemente los que tienen una temperatura media de fluidez crítica superior a la temperatura mínima media del sistema de transporte, por ejemplo una tubería.

5. Los ejemplos de temperaturas medias de fluidez crítica de los crudos que son particularmente útiles con esta invención incluyen de -10 a 200°F (-23 a 93,3°C) aproximadamente y preferiblemente de 0 a 150°F (-17 a 65,5°C) aproximadamente.

10. El hidrocarburo es fraccionado 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 a una temperatura dada más baja que el hidrocarburo original) y una fracción residual que tiene una temperatura de fluidez crítica relativamente elevada (identificada también por tener una densidad y viscosidad a una temperatura dada superior a la de la mezcla hidrocarbonada original). La fracción residual o la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente elevada puede ser cualquier porción de la mezcla hidrocarbonada pero 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 hidrocarbonada original. Es preciso sobreentender que puede obtenerse otras fracciones diferentes de las fracciones residual y de evaporación y usar estas fracciones en otras corrientes de elaboración.
15. 20. 25. 30.

- Se puede llevar a cabo la fraccionación a presión atmosférica, presión sub- o superatmosférica y a baja y alta temperaturas por procesos tales como de destilación, extracción con disolventes, fraccionación de membrana, cristalización, o cualquier otro proceso que separe la mezcla hidrocarbonada en por lo menos dos fracciones. Opcionalmente, pueda craquearse una cantidad equivalente de hasta un 50%, preferentemente hasta un 42% y más preferiblemente hasta un 33% en volumen de la fracción 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.

- La fracción de baja temperatura de fluidez crítica debería tener una temperatura de fluidez crítica de por lo menos 1°F (0,555°C) y preferiblemente por lo menos 5°F (2,77°C) aproximadamente y más preferiblemente por lo menos 10°F (5,55°C) aproximadamente por debajo de la temperatura media del sistema de transporte, tal como una tubería o una combinación de tubería y batería de tanques.

- La fracción de temperatura de fluidez crítica elevada debería estar dispersada suficientemente en la fase acuosa de la torre de manera que las partículas congeladas resultantes tengan un diámetro medio en la fase acuosa de la torre de aproximadamente 0,05 a 20 mm. o más y preferiblemente de 0,1 a 5 mm. aproximadamente y más preferiblemente de 0,5 a 3 mm. aproximadamente.
- Las partículas son preferiblemente esféricas y pueden ser sustancialmente uniformes o de tamaños diametrales al azar.

Congelación

- Es necesario que la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada se encuentre en estado líquido y sea finamente dispersada, es decir dividida en pequeñas partículas, antes de la congelación. Tal operación puede ser efectuada, por ejemplo

mezclando la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada con un líquido no miscible que tenga una gran tensión interfacial con respecto a la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada, por ejemplo agua caliente. No obstante, la fracción líquida,

5. de temperatura de fluidez crítica elevada, puede ser dispersada en el fondo de la torre sin haberla mezclado con agua - en esta realización se prefiere que la fracción se ponga inmediatamente en contacto con el agua caliente en flujo turbulento dentro de la torre para facilitar la dispersión. Se puede imprimir turbulencia al agua por métodos externos y/o internos a la torre, por ejemplo por rodete, bombeando líquidos, por vibración sónica, o medios similares. En cualquier caso, la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada debería hallarse en estado líquido y debería estar dispersada suficientemente con el fin de obtener partículas congeladas de forma y tamaño deseados.
10. La congelación tal como es aquí utilizada incluye la solidificación, cristalización, darle una consistencia similar a la jalea, etc.

15. Se puede efectuar la introducción de la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada dentro de la torre por bombeado de la fracción a través de una o más boquillas dentro del fondo de la torre, pudiendo girar opcionalmente la(s) boquilla(s) y pudiendo tener opcionalmente una o más placas perforadas montadas en la boquilla. La extrusión sirve también para dispersar la fracción. En general, puede utilizarse en esta invención cualquier método que disperse eficazmente la fracción dentro de la torre.
- 20.
- 25.

30. La fracción de temperatura de fluidez crítica elevada se encuentra preferiblemente de 1 a 100°F (0,555 a 55,5°C) aproximadamente y más preferiblemente de 10 a 50°F (5,55 a 27,7°C) aproximadamente por encima de su temperatura de congelación me-

dia al ser dispersada para la congelación.

- El agua que entra en la torre se halla preferentemente a temperatura ambiente y se encuentra más preferiblemente entre 10 y 50°F (5,55 y 27,78°C) aproximadamente por debajo de la temperatura de congelación media de la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada. Cuando se combina el agua caliente con la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada antes de ponerse en contacto con el agua dentro de la torre, la temperatura de la combinación es preferiblemente de por lo menos 5°F (2,77°C) aproximadamente y más preferiblemente al menos 30°F (16,6°C) aproximadamente por encima de la temperatura de congelación de la fracción dispersada de temperatura de fluidez crítica elevada. No obstante, cuando no se mezcla la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada con el agua caliente antes de entrar en la torre, el agua que sale de la torre se halla preferiblemente a la misma temperatura o aproximadamente a la misma temperatura que la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada que entra en la torre, lo que facilita la dispersión de la fracción. Naturalmente, puede existir una gran diferencia de temperatura entre el agua fría que entra en la torre y el agua que sale de la misma; pero, el agua que sale puede estar relativamente cerca de la temperatura ambiente cuando se utiliza grandes cadencias de flujo de agua. Se prefiere que la diferencia de temperatura sea grande y más preferiblemente que sea pequeño el gradiente de la diferencia.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Cuando se desea obtener una fracción congelada más densa y/o una fracción congelada más "rígida", es decir una partícula sólida, la diferencia de temperatura entre el agua entrante y el agua saliente es igual a la temperatura ambiente o inferior (descendiendo hasta la temperatura de congelación del agua)
- 30.

a una temperatura aproximadamente igual a la fracción entrante, no congelada, de temperatura de fluidez crítica elevada. Naturalmente, puede obtenerse las densidades deseadas y diferentes grados de rigidez variando la diferencia de temperatura del agua que entra y sale de la torre y el gradiente de la diferencia.

5.

Cuando se mezcla el agua caliente con la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada antes de que entre esta última en la torre, la temperatura de la mezcla es preferentemente de por lo menos 10°F (5,55°C) aproximadamente y más preferiblemente de por lo menos 30°F (16,6°C) aproximadamente por encima de

10.

la temperatura de congelación de la fracción dispersada. Son ejemplos de gamas de temperatura útiles para un petróleo bruto que tenga una temperatura de fluidez crítica de aproximadamente 100-120°F (37,7-38,8°C), aproximadamente de 110 a 212°F (43,3 a 99,9°C)

15.

y preferiblemente de 130 a 160°F (54,4 a 71,1°C) aproximadamente. La mezcla se encuentra preferiblemente bajo flujo turbulento, siendo la turbulencia preferiblemente suficiente para provocar la dispersión de la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada a un diámetro medio de aproximadamente 0,05 a 20 mm.

20.

Son útiles para definir la turbulencia deseada los números Reynolds de aproximadamente 3.000 a 1.000.000.

25.

Se puede incorporar un surfactante a la fracción de temperatura de fluidez crítica elevada antes de su congelación, por ejemplo se puede mezclar el mismo con la fracción antes/o en el momento de entrar en la torre. Son útiles unas cantidades en volumen de aproximadamente 0,001 a 20% y preferiblemente de 0,01 a 10% aproximadamente, y más preferiblemente de 0,1 a 1% aproximadamente en volumen, basado en la fracción. El surfactante debería tener una propiedad oleófila suficiente para solubilizarse/ o actuar como si fuera miscible con la fracción. Se postula que

30.

- las moléculas de surfactante tienden a orientar su porción hidrófila radialmente en la superficie de la partícula. Teóricamente, ocurre lo que precede cuando se forma las partículas congeladas, imprimiendo una propiedad más hidrófila a la partícula.
5. Los ejemplos de surfactantes útiles incluyen los ácidos grasos (por ejemplo conteniendo de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente) y preferiblemente las sales que contienen cationes monovalentes de los mismos. El monolaurato de sorbitán es un ejemplo de un surfactante útil. Preferiblemente, el surfactante es un sulfonato del petróleo que tiene preferiblemente un catión monovalente, por ejemplo Na^+ , y teniendo preferiblemente un peso equivalente medio de 200 a 600 aproximadamente y más preferiblemente de 250 a 500 aproximadamente y más preferiblemente de 350 a 420 aproximadamente.
- 10.
15. Debido a la diferencia de densidad entre la fracción de congelación o congelada y el agua de la torre, la fracción congelada asciende a la parte superior de la torre. En la parte superior de la torre, se forma una interfase entre la fracción de baja temperatura de fluidez crítica que se introduce dentro de
20. la parte superior de la torre y el agua que se encuentra dentro de la torre. Teóricamente, todas las partículas congeladas pasan a través de la interfase y forman una papilla con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica - tal acción desplaza toda el agua adherida a la superficie de las partículas congeladas.
25. El agua desplazada se deposita nuevamente en la fase acuosa. Las partículas congeladas tienden a acumularse en la interfase y pueden quedar todavía algunas partículas dentro de la fase acuosa debido al "apilamiento" de las partículas, es decir que las partículas de la fase acuosa tienden a sostener a las partículas que se encuentran inmediatamente encima de ellas.
- 30.

Preferiblemente, se retira la papilla de fracción con-

gelada y la fracción de baja temperatura de fluidez crítica de la interfaz en una elevación de encima de la interfaz de la fracción de baja temperatura de fluidez crítica y el agua de la torre. Ello es deseable para separar el agua de la papilla.

5. No obstante, pueden ser transportadas dentro de la papilla pequeñas cantidades de agua, por ejemplo de 0,1 a 5% aproximadamente o más en volumen sin efectos perjudiciales. Puede admitirse un diluyente líquido, tal como gasolina de destilación directa, condensado de yacimiento o hidrocarburo similar, con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica antes, durante o después de la operación de formación de la papilla - cualquier diluyente que sea miscible con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica y que tenga preferiblemente una temperatura de fluidez crítica inferior a la temperatura mínima del sistema de transporte es útil con esta invención.
- 10.
- 15.

La fracción de baja temperatura de fluidez crítica que entra en la torre se halla preferiblemente al menos a 52°F (2,77°C) aproximadamente y más preferiblemente al menos 30°F (16,6°C) aproximadamente y más preferiblemente al menos a 70°F (38,8°C)

20. aproximadamente por debajo de la temperatura de solución de la fracción de alta temperatura de fluidez crítica congelada. La temperatura de solución tal como es aquí usada es definida como la temperatura a la que sustancialmente toda la fracción congelada de la fracción de baja temperatura de fluidez crítica se dispone en solución.
- 25.

Durante el transporte de la mezcla hidrocarbonada, la temperatura mínima media de la papilla no rebasa preferiblemente la temperatura de solución de la fracción congelada. Es decir, durante al menos la mayor parte de la extensión inicial de la tubería, la temperatura de la papilla no debería rebasar la

30.

- temperatura de solución de la fracción congelada. Pero, si se observa un incremento de temperatura mientras se transporta la papilla, por ejemplo a través del conducto, ello no resulta perjudicial siempre que el incremento sea positivo. No obstante,
5. cuando comienza a oscilar la temperatura, por ejemplo aproximadamente 30°F (16,6°C) por encima y debajo de la temperatura de solución de la fracción congelada, puede observarse adversidades. Desde luego, pueden producirse oscilaciones de temperatura en el extremo terminal de la tubería sin afectar de forma notable a la bombeabilidad de la papilla.
- 10.

- Durante o después de la congelación, las partículas pueden ser revestidas con gases, materiales sólidos u otros agentes deseados para inhibir la aglomeración, para permitir altas temperaturas de la papilla durante el transporte, etc. Los ejemplos de materiales sólidos incluyen los descritos en la patente estadounidense 3.468.986 de Watanabe. Los ejemplos de materiales sólidos 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 acetato de celulosa, poliestireno, polietileno, acetato de polivinilo, y resinas similares; y otros materiales tales como arcilla (por ejemplo bentonita), caolín, tierra de batán y otros silicatos de aluminio, piedra caliza, etc. El carbonato cálcico es un material de revestimiento preferido. Los ejemplos de gases útiles
15. incluyen el aire, CO_2 , hidrocarburos inferiores conteniendo hasta 4 átomos de carbono, gas natural y compuestos análogos.
- 20.
- 25.

- El pH del agua así como otras condiciones del agua y del ambiente pueden ser seleccionados para facilitar la absorción del material sólido o gas sobre la partícula congelada. El revestimiento puede ser aplicado contactando la partícula conge-
- 30.

- lada con una pulverización o baño acuoso o anhidro o una combinación de los mismos. Cuando se usa un baño de agua, el gas o material sólido puede estar presente en una concentración de aproximadamente 10 a 200.000 partes por millón, y preferiblemente de 100 a 100.000 partes por millón aproximadamente. Naturalmente, la solubilidad del gas o material sólido en el baño de agua controlará la concentración. Es deseable que se deposite hasta una capa monomolecular del gas o material sólido sobre las partículas congeladas. La concentración de la fracción congelada en la papilla es preferiblemente de 1 a 80% aproximadamente y más preferiblemente de 5 a 55% aproximadamente y más preferiblemente de 10 a 50% aproximadamente en peso. Durante la operación de formación de la papilla, la temperatura de la fracción de evaporación es preferiblemente de 30°F (16,6°C) por debajo a 30°F (16,6°C) por encima aproximadamente y más preferiblemente de 15°F (8,3°C) por debajo a 15°F (8,3°C) por encima aproximadamente de la temperatura mínima, estacionalmente ambiental del sistema de transporte. Igualmente, se prefiere que la temperatura de la fracción de baja temperatura de fluidez crítica, durante la formación de la papilla, sea de aproximadamente 30°F (16,6°C) y más preferiblemente de 70°F (38,8°C) por debajo de la temperatura de solución de la fracción congelada de alta temperatura de fluidez crítica.

Transporte de la papilla

25. La papilla puede ser transportada a granel, por ejemplo en vagones-cisterna, camiones-cisterna, remolques-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 de
30. tanques, es decir tanques de recogida o mantenimiento, asociados

con él.

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

- 5.
- 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 media de la fracción congelada en la fracción de baja temperatura de fluidez crítica. La temperatura máxima media del conducto es preferiblemente de por lo menos 12°F (0,555°C) aproximadamente por debajo y más preferiblemente por lo menos 5°F (2,77°C) aproximadamente por debajo de la temperatura de solución media de la fracción congelada en 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 preferiblemente es de por lo menos 12°F (0,555°C) aproximadamente y más particularmente por lo menos 5°F (2,77°C) por encima de esta temperatura de fluidez crítica.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se puede mezclar con la papilla un gas miscible con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica para facilitar la bombeabilidad. El gas es preferiblemente no miscible con la fracción congelada. Los ejemplos de tales gases incluyen el CO₂, hidrocarburos conteniendo menos de aproximadamente 3 átomos de carbono, N₂, gas de combustión, y gases similares. El gas puede ser inyectado en la papilla bajo condiciones tales que el gas esté presente en concentraciones mayores que las condiciones de saturación a condiciones atmosféricas. La papilla es saturada preferiblemente con CO₂ a presiones superatmosféricas.
- 25.
- 30.

- Se puede añadir a la papilla agentes químicos para facilitar la suspensión de la fracción congelada, por ejemplo polímeros de peso molecular elevado. Igualmente, se puede mezclar con la papilla agentes reductores de viscosidad, reductores de la temperatura de fluidez crítica, agentes reductores de fricción, para darle las propiedades deseadas.
- 5.

Ejemplos de Trabajo

EJEMPLO I

- Una columna de cristal con un diámetro interior de
10. 50,8 mm. y 1219,2 mm. de largo está provista del equipo necesario para llevar a cabo la introducción de los siguientes fluidos. Se destila un petróleo bruto que tiene una temperatura de fluidez crítica de 117°F (47,2°C) de tal modo que se separe un 42% del mismo como fracción de evaporación (fracción de baja temperatura de fluidez crítica) y 58% como fracción residual (fracción de alta temperatura de fluidez crítica). Se combina 2.000 cc./hora de la fracción residual a 160°F (71,1°C) con 16.000 cc./hora de agua reciclada de la columna y calentada a 160°F (71,1°C) y la combinación es alimentada al fondo de la columna a través de un
15. tubo (diámetro interior = 1,587 mm). El agua a 70°F (21,1°C) entra en la columna aproximadamente a 203,2 mm. de la parte superior de la columna y 13.000 cc./hora de agua a 130°F (54,4°C) abandonan el fondo de la columna. La fracción residual es dispersada en el fondo de la columna y se obtiene partículas congeladas
20. que tienen un diámetro medio de aproximadamente 0,5-2 mm. La cadencia de flujo del agua dentro de la columna es tal que se obtenga un flujo laminar. La fracción de evaporación a 70°F (21,1°C) y a una cadencia de 1.450 cc./hora es introducida en la parte superior de la columna, formándose una interfase entre la fracción
25. de evaporación y el agua dentro de la columna. Se retira una pa-
- 30.

5. pilla conteniendo aproximadamente 58% de partículas esféricas congeladas de la columna en un punto que se halla por encima de la interfase y dicha papilla es transportada posteriormente en aproximadamente 8534 mm de tubo que tiene un diámetro interior de aproximadamente 12,7 mm.

EJEMPLO II

10. Se destila un petróleo bruto que tiene una temperatura de fluidez crítica de aproximadamente 135°F (57,2°C) a presiones atmosféricas en una fracción de evaporación (42% en volumen) y una fracción residual (59% en volumen). La fracción residual es calentada a 180°F. (82,2°C) y se mezcla 3.200 cc/hora con 6.300 cc/hora de agua reciclada del fondo de la columna de agua y calentada a una temperatura media de 190°F (87,7°C). La combinación se halla bajo flujo turbulento. La fracción residual acuosa
15. es introducida a través de un tubo que tiene un diámetro interior de 2,108 mm en el fondo de una columna idéntica a la descrita en el ejemplo I. El agua a 75°F (23,8°C) entra en la columna aproximadamente a 254 mm de la parte superior de la columna, y 13.000 cc/hora de agua a 130°F (54,4°C) abandonan el fondo
20. de la columna. El agua del interior de la columna tiene una velocidad de aproximadamente 0,2 cm/segundo. La temperatura de congelación media de la fracción residual introducida en la columna es de 120°F (38,8°C) aproximadamente. La fracción de evaporación, a 70°F (21,1°C) y a una cadencia de 2.300 cc/hora es introducida en la parte superior de la columna junto con 900 cc/hora
25. de gasolina de destilación directa (a 70°F) (21,1°C)). Se forma una interfase aproximadamente a 203,2 mm de la parte superior de la columna entre la fracción de evaporación/gasolina y el agua del interior de la columna. Se retira aproximadamente 6.400 cc/hora
30. de papilla compuesta por aproximadamente 50% de fracción

congelada de alta temperatura de fluidez crítica que tiene un diámetro medio de aproximadamente 0,5-2 mm, aproximadamente a 50,8 mm por encima de la interfase dentro de la columna.

5. Se transporta la papilla a través de 8534 mm de tubo de 12,7 mm en un circuito cerrado a través de una bomba centrífuga. La temperatura media de la papilla dentro del tubo es de aproximadamente 70°F (21,1°C). Después de 150 ciclos completos a través del circuito, se examina la papilla y se observa que están todavía intactas las partículas y ni siquiera una pequeña parte de las mismas se encuentra en solución.

10. No se pretende que los ejemplos que preceden limiten la invención en modo alguno. Más bien, se pretende que todos los equivalentes evidentes para los técnicos en la especialidad sean equiparados dentro del espíritu de la invención como se ha puesto de manifiesto por la descripción y las reivindicaciones que siguen.

N O T A

20. 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 3.846.279, según las características esenciales de las siguientes:

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

25. 1ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, proceso que consiste en: fraccionar la mezcla de hidrocarburos en por lo menos una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja y una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta, introducir al menos una porción de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta en el fondo de una torre que tiene una co-
- 30.

- riente continua de agua que fluye en contracorriente a la introducción de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta y en la que el agua entra en la parte superior de la torre a una temperatura por lo menos de 5°F (2,77°C) por debajo aproximadamente de la temperatura de congelación de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta, imprimir una turbulencia suficiente a la fracción de alta temperatura de fluidez crítica para hacer que se disperse en la fase acuosa dentro de la torre y permitiendo a las partículas dispersadas de la fracción quedar en contacto con el agua durante un tiempo suficiente para congelar sustancialmente la fracción, permitir a las partículas congeladas resultantes ascender a través de la torre y pasar a través de una interfase de la torre, siendo la interfase la unión entre la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja que se introduce en la parte superior de la torre y el agua del interior de la torre, y retirar al menos una porción de la papilla resultante de las partículas congeladas en la fracción de baja temperatura de fluidez crítica aproximadamente en la interfase y transportar posteriormente la papilla a una temperatura inferior aproximadamente a la temperatura de solución de las partículas congeladas de la fracción de baja temperatura de fluidez crítica.

25. 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 media de cera de aproximadamente el 1 al 80% en peso.

30. 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 de aproximadamente la temperatura media estacionalmente mínima del sistema de transporte.

5. 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 crudo que tiene una temperatura de fluidez crítica media de aproximadamente -10° a 200°F (-23 a $93,3^{\circ}\text{C}$).

10. 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.

15. 7ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta es equivalente aproximadamente al 20-70% del peso de la mezcla de hidrocarburos.

20. 8ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se efectúa la formación de la papilla a una temperatura de por lo menos 5°F . (277°C) aproximadamente por debajo de la temperatura de solución de la fracción congelada en la fracción de baja temperatura de fluidez crítica.

25. 9ª.- 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 5°F ($2,77^{\circ}\text{C}$) por debajo de su temperatura de fluidez crítica.

30. 10ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se craquea una cantidad equivalente de hasta el 50% en peso aproximadamente de la fracción de alta temperatura de fluidez

dez crítica antes de congelarla.

5. 11ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que el diámetro medio de las partículas congeladas es de 0,05 a 20 mm. aproximadamente

10. 12ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se regula la cadencia de flujo del agua dentro de la torre de tal modo que el agua que sale de la torre se halle aproximadamente a la misma temperatura que la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta que entra en la torre.

15. 13ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se mezcla un diluyente líquido, miscible con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica, con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica antes, durante o después de formar la papilla.

20. 14ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que se introduce la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta en el fondo de la torre bajo flujo turbulento.

25. 15ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1ª, en el que el agua entrante en la torre contiene aproximadamente de 10 a 200.000 partes por millón de una o más sales de metal(es) seleccionados de los Grupos II, III, IV-A, V, VI, VII y VIII de la Tabla Periódica.

30. 16ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 15ª, en el que la sal es carbonato cálcico.

17a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 1a, en el que el diámetro medio de las partículas congeladas es de 0,1 a 5 mm. aproximadamente.

5. 18a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, proceso que consiste cuando se trata de transportar un petróleo bruto "ceroso" en un conducto, en forma de papilla, en: fraccionar el petróleo bruto en por lo menos una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja y una fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta; combinar al menos una porción de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta con suficiente cantidad de agua para que se disperse la fracción de alta temperatura de fluidez crítica dentro del agua e introduciendo la
10. mezcla resultante a una temperatura superior a la temperatura de congelación de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta en el fondo de una torre que tiene una corriente continua de agua que fluye en contracorriente a la introducción de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente
15. alta y en la que el agua que entra en la torre se halla a una temperatura de por lo menos 5°F (2,77°C) por debajo de la temperatura de congelación de la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta; permitir que la fracción dispersada de alta temperatura de fluidez crítica quede en contacto con
20. el agua durante un tiempo suficiente para congelar sustancialmente la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta; permitir que las partículas congeladas resultantes asciendan dentro de la torre y pasen a través de una interfaz dentro de la porción superior de la torre, siendo la interfaz la unión del agua dentro de la torre y siendo introducida una
25. corriente continua de la fracción de temperatura de fluidez crítica
- 30.

- tica relativamente baja dentro de la porción superior de la torre; y retirar al menos una porción de la papilla resultante de las partículas congeladas en la fracción de baja temperatura de fluidez crítica y transportar la papilla en un conducto a una
5. temperatura inferior aproximadamente a la temperatura de solución de las partículas congeladas en la fracción de baja temperatura de fluidez crítica.
- 19^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que el diámetro medio de las partículas congeladas es de aproximadamente 0,05 a 20 mm.
- 10.
- 20^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que la temperatura de fluidez crítica del petróleo bruto "casoso" es de 0 a 150^oF (-17,7 a 65,5^oC) aproximadamente.
- 15.
- 21^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente alta es equivalente aproximadamente al 20-70% en peso del petróleo bruto.
- 20.
- 22^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que se craquea una porción del petróleo bruto durante la fraccionación;
- 25.
- 23^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 10^a, en el que se efectúa la fraccionación por destilación.
- 24^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que se mezcla un surfactante oleófilo con la fracción de alta
- 30.

temperatura de fluidez crítica antes de congelarla.

5. 25^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 24^a, en el que se mezcla aproximadamente de 0,001 a 20% en volumen de surfactante, basado en la fracción de alta temperatura de fluidez crítica.

10. 26^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que se mezcla un gas, miscible con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica, con la papilla bien sea antes o bien durante el transporte de la papilla.

27^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 26^a, en el que el gas es CO₂.

15. 28^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que la partícula congelada es revestida sustancialmente con un material sólido.

20. 29^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 28^a, en el que el material sólido es una o más sales inorgánicas y/o una o más sales orgánicas de un metal de los grupos II, III, IV-A, V, VI, VII y VIII de la Tabla Periódica.

25. 30^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 28^a, en el que la partícula congelada es revestida sustancialmente con carbonato cálcico.

30. 31^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que el diámetro medio de las partículas congeladas es de 0,1 a 5 mm. aproximadamente,

32^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que la concentración de la fracción congelada en la papilla es del 1 al 80% en peso aproximadamente.

5. 33^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que la concentración de la fracción congelada en la papilla es del 10 al 50% en peso aproximadamente.

10. 34^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, 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.

15. 35^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que la partícula congelada es sustancialmente esférica.

20. 36^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que el diámetro medio de la partícula congelada es de 0,1 a 5 mm. aproximadamente y en el que la partícula congelada es sustancialmente esférica.

25. 37^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que se transporta la papilla en el conducto sustancialmente bajo condición de flujo laminar.

38^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en el que se transporta la papilla en el conducto bajo una condición de flujo sustancialmente transitorio.

30. 39^a.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18^a, en

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

5. 40ª.- Procedimiento para transportar una mezcla de hidrocarburos en forma de papilla, según la reivindicación 18ª, en el que se mezcla un diluyente líquido, miscible con la fracción de temperatura de fluidez crítica relativamente baja, con la fracción de baja temperatura de fluidez crítica antes, durante o después de formar la papilla de las partículas congeladas en la fracción de baja temperatura de fluidez crítica.

10. 41ª.- PROCEDIMIENTO PARA TRANSPORTAR UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS EN FORMA DE PAPILLA.

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

15.

Madrid, 27 FEB. 1975

MARATHON OIL COMPANY

P. P.

FRANCISCO GARCIA CABREIZO
P. P.

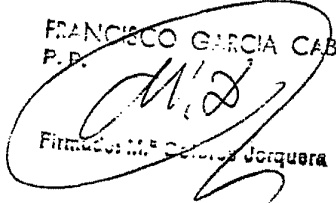

Firmado por Francisco García Cabreizo

Fig. 1

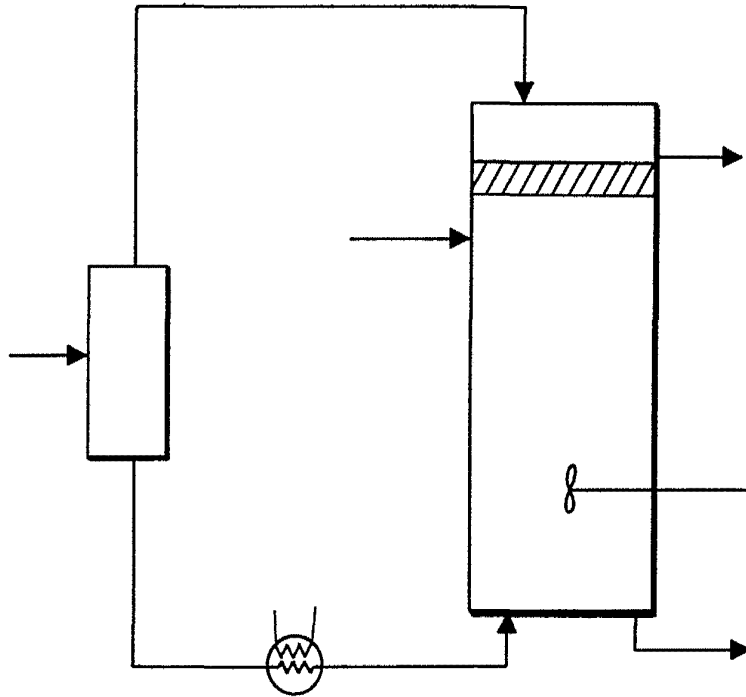
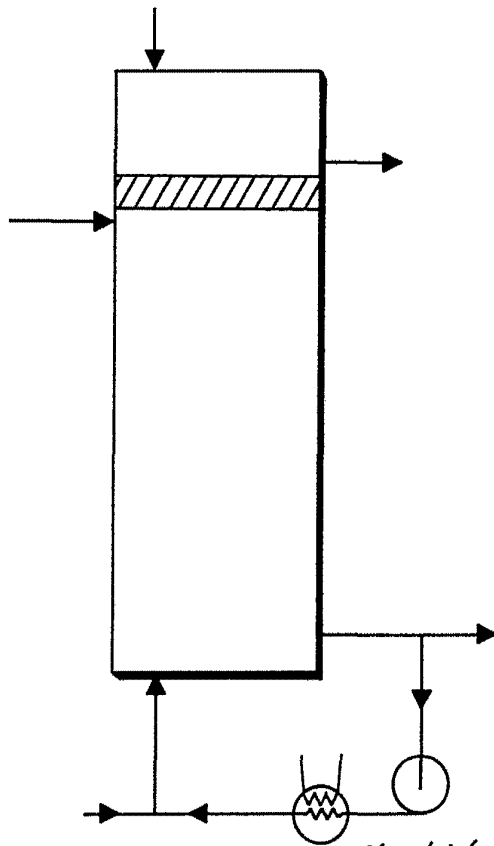


Fig. 2



Escala variable

Madrid.
P.R.

Handwritten signature or initials.