



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

03-65859

54. TÍTULO

LIMPIEZA DE MATERIALES QUE CONTIENEN HIDROCARBUROS CON SOLVENTES
CRITICOS Y SUPERCRITICOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

B01D 11/04; C10G1/00

71. SOLICITANTE

LOBO LIQUIDS, LLC

DOMICILIO

18937 ALDINE - WESTFIELD RD. HOUSTON, TEXAS 77073, E.U.A.

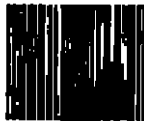
74. APODERADO

ALVARO CORREA ORDÓÑEZ

22. BOGOTÁ, D. C.

1o. DE AGOSTO DE 2003

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

03 085859 00

Radicación: 03065859 00000000
Fecha (AMB): 2003-08-01 16:56:48
Tramite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2029 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 123:ación

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE :

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I.

☒

Capítulo II.

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre: LOBO LIQUIDS, LLC

Dirección: 18937 Aldine-Westfield Rd. Houston, Texas 77073,
Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: ESTADOUNIDENSE

Lugar de Constitución: Texas, Estados Unidos de América.

Teléfono:

Fax:

E-Mail

IDENTIFICACION

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

Dirección: Avda 82 No. 10-62 Piso 6

Teléfono: 6341500

Fax: 3762211

E-Mail: patents.bogota@bakernet.com

IDENTIFICACION

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 79.143.366

TP 20.281

④

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: TUNNICLIFFE, Ian; MT. JOY, Raymond

Dirección: Cotadale Watling St. North Curch Stretton, Shropshire SY6 7AR Reino Unido; 18511 Brackenfield Drive
Spring, Texas 77388 Estados Unidos de América.

Nacionalidad o Domicilio: Británico; Estadounidense

⑤

PCT (85)

Solicitud Internacional No. PCT/US02/02817

Fecha Enero 31, 2002

Publicación Internacional No. WO02/064233 A1

Fecha Agosto 22, 2002

⑥

Título (54)
SUPERCRITICOS

LIMPIEZA DE MATERIALES QUE CONTIENEN HIDROCARBUROS CON SOLVENTES CRITICOS Y

⑦

Clasificación Internacional (51)

B01D 11/04; C10G1/00

⑧

Prioridad

SI ☒NO ☐

(33) País de Origen

Estados Unidos

(32) Fecha

Febrero 01, 2000 2001

(31) Número de Solicitud

60/265.825

⑨

Comprobante de pago No. 33818

Fecha MAYO 15, 2003

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar Internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar Internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud Internacional.
- ☐ Otros:

11

FIGURA CARATERISTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

FIRMA:

C.C. 79.143.366

T.P. 20.281

3

4

Superintendencia : Comercio
Radicación : 03965859 00000000 Folios: 123
Fecha (RND): 2003-08-01 16:56:48
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 33,816
FECHA : MAYO 15 DE 2003

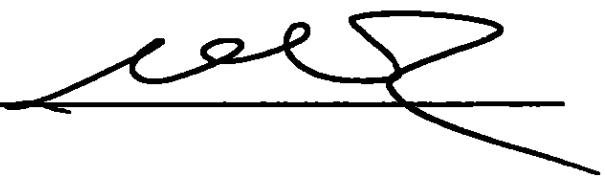
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
JORGE LUIS GOMEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	13227941	15/05/2003	23,300,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

PATENT SPECIFICATION

TITLE:

CLEANING OF HYDROCARBON-CONTAINING MATERIALS WITH CRITICAL AND SUPERCRITICAL SOLVENTS**RELATED APPLICATION**

This application claims provisional priority to United States Provisional Application Serial No. 60/265,825 filed 1 February 2000.

BACKGROUND OF THE INVENTION**1. Field of the Invention**

[0001] The present invention relates to an efficient and cost effective method for treating hydrocarbon-containing materials to remove solids, water, sulfur and/or other contaminants.

[0002] More particularly, the present invention relates to a method for cleaning hydrocarbon-containing materials including oil-containing materials such as well-fluids, drilling fluids, used oils, oil contaminated soils, or the like, under near critical, critical and/or supercritical conditions to produce a clean solid residue, an hydrocarbon residue and an aqueous residue, where the hydrocarbon residue is reusable, the solid residue is substantially free of hydrocarbons and aqueously extractable contaminants and the aqueous residue can be further cleaned to produce a purified water residue.

2. Description of the Related Art

[0003] Critical and supercritical extraction processes have been known for some time. Supercritical extraction has been used to clean oil and to desulfurize coal, but the technique has not been used to clean up drilling fluids so that the cutting are substantially free of hydrocarbon residue and/or aqueously soluble contaminants.

[0004] Thus, there is a need in the art for a method for cleaning drilling fluids and solid concentration derived therefrom generally via centrifugation to a purified solid material substantially free of hydrocarbon residues, drilling field chemicals and/or water soluble contaminants.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0005] The present invention provides a solid residue substantially free of organic and/or non-organic water-soluble components, where the solid residue is derived from critical and/or supercritical extraction of a material including the solid, organic and/or non-organic water-soluble components with a cleaning composition comprising CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof.

75

[0006] The present invention provides a water-insoluble liquid residue substantially free of solids and/or non-organic water-soluble components, where the liquid residue is derived from critical and/or supercritical extraction of a material including the solid, organic and/or non-organic water-soluble components with a cleaning composition comprising CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof.

[0007] The present invention provides a hydrocarbon residue substantially free of solids and/or water soluble components including organic and inorganic, water-soluble components or mixtures thereof, where the hydrocarbon liquid residue is derived from critical and/or supercritical extraction of a material including the solid, organic and/or non-organic water-soluble components with a cleaning composition comprising CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof.

[0008] The present invention provides a method for cleaning a solid material including contacting the mixture with a cleaning composition including CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof under conditions of temperature and pressure sufficient to maintain the cleaning composition at, near or above its critical point for a time sufficient to achieve a desired degree of cleaning of the solid material.

[0009] The present invention provides a method for cleaning a mixture including contacting the mixture with a cleaning composition including CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof under conditions of temperature and pressure sufficient to maintain the cleaning composition at, near or above its critical point for a time sufficient to achieve a desired degree of separation of the mixture.

[0010] The present invention provides a method for cleaning a mixture including contacting the mixture including a solid component, a water-insoluble liquid component and water with a cleaning composition including CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof under conditions of temperature and pressure sufficient to maintain the cleaning composition at, near or above its critical point for a time sufficient to achieve a desired degree of separation of the mixture into a solid residue, a water-insoluble liquid residue and an water-soluble liquid residue.

[0011] The present invention provides a method for cleaning a mixture including contacting the mixture including a solid component, a water-insoluble liquid component and water with a cleaning composition including CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof under conditions of temperature and pressure

sufficient to maintain the cleaning composition at near or above its critical point for a time sufficient to achieve a desired degree of separation of the mixture into a solid residue, a water-insoluble liquid residue and/or an water-soluble liquid residue, where the solid residue is substantially free of organic and aqueously soluble components, the water-insoluble liquid residue is substantially free of solids, water or water-soluble components, and the water-soluble liquid residue is substantially free of solids and water-insoluble liquid components.

[0012] The present invention provides a method for cleaning a mixture containing solids, organics such as hydrocarbons, inorganics such as metal complexes, and/or water including contacting the mixture with a cleaning composition including CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof under conditions of temperature and pressure sufficient to maintain the composition in a supercritical state for a time sufficient to achieve a desired degree of component separation.

[0013] The present invention provides a method for cleaning drilling fluids, oil contaminated soil, oil pit material, or the like including contacting a drilling fluid with a cleaning composition including CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof under near critical, critical or supercritical conditions.

[0014] The present invention provides a method for cleaning used motor oils including contacting a used-motor oil with a cleaning composition including CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof under near critical, critical or supercritical conditions, to produce a reusable motor oil. Preferably, the reusable motor oil is substantially clear in color and has the characteristic of the motor oil prior to the addition of one or more additives, especially polar and/or water soluble additives. The reusable motor oil also generally has a lower sulfur content than the sulfur content found in the used motor oil prior to cleaning.

[0015] The present invention provides a method for desulfurizing a hydrocarbon fuel such as fuel oil, gasoline, diesel fuel, jet fuel or similar hydrocarbon fuels including contacting a hydrocarbon fuel with a composition including CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes or mixtures or combinations thereof under near critical, critical or supercritical conditions, to produce a hydrocarbon fuel having a sulfur content less than the sulfur content of the hydrocarbon fuel prior to cleaning.

DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0016] The invention can be better understood with reference to the following detailed

description together with the appended illustrative drawings in which like elements are numbered the same:

[0017] Figure 1 depicts a schematic diagram of a preferred embodiment of a batch type apparatus for carrying out the process of this invention;

[0018] Figure 2 depicts a phase diagram for carbon dioxide;

[0019] Figure 3 depicts a graph depicting the pressure verses enthalpy relationship for carbon dioxide;

[0020] Figure 4 depicts a schematic diagram of a preferred embodiment of a semi-batch apparatus for carrying out the process of this invention;

[0021] Figure 5 depicts a schematic diagram of one preferred embodiment of a continuous apparatus for carrying out the process of this invention;

[0022] Figure 6 depicts a schematic diagram of another preferred embodiment of a continuous apparatus for carrying out the process of this invention;

[0023] Figures 7A&B depict a schematic diagram of two preferred embodiment of a continuous apparatus for cleaning contaminated solid including drilling fluids, oil containing soils, or the like of this invention, where the extraction unit is shown in cross-section; and

[0024] Figures 8A&B depict a schematic diagram of two preferred embodiment of a continuous multi-staged apparatus of this invention for cleaning and/or desulfurizing used hydrocarbons including used motor oils or cleaning and/or desulfurizing hydrocarbon fuels including gasoline, fuel oil, diesel fuel, jet fuel or the like.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0025] The inventors have found that an efficient and cost effective process for cleaning solid materials and/or mixtures containing solid materials can be developed using a cleaning composition at, near or above is critical point. The processes of this invention can produce a solid residue substantially free of hydrocarbons, water soluble contaminants and/or other contaminants, a water-insoluble liquid residue substantially free of solids, water-soluble contaminants and/or other contaminants and a aqueous residue substantially free of solids and water-insoluble liquid contaminants.

[0026] The present invention broadly relates to a process for cleaning solids, dispersions, slurries, and/or liquids under near critical, critical or supercritical fluid extraction where the extracting fluid includes Xe, NH₃, lower aromatic including benzene and toluene, nitrous

108

oxide, water, CO, CO₂, H₂O, lower alcohols including methanol, ethanol, propanol, and isopropanol, lower alkanes including methane, ethane, propane, butane, pentane and hexane, petroleum ether, lower alkenes including ethylene and propylene or mixtures or combinations thereof.

[0027] The process is ideally suited for cleaning drilling fluids, reactor sludge, oil-contaminated soils, oil contaminated water, used oil, hydrocarbon fuels such as diesel fuel, jet fuel and other similar hydrocarbon fuels, extracting oils from tar sands or the like, tanker bottoms, refinery bottoms, pit residues, refinery waste streams, refinery residue streams or the like. The pit residue include any material that comprises oil and solid materials such as soil, dirt or the like. The pit residue is generally associated with refining and/or separation and/or processing of crude oil streams. The present invention can also be used to extract hydrocarbon material out of paint wastes, polymer waste or any other chemical processing waste or waste stream that contains hydrocarbon materials, solid materials, water and/or other components that are amenable to near critical, critical and/or supercritical extraction.

[0028] The process results in purified hydrocarbons, purified solids, and/or purified water. However, near critical, critical and/or supercritical extraction is generally combined with other downstream water purification process to produce a purified water.

[0029] Drilling fluids are complex compositions that are the by-product of oil well drilling operations. These fluids can include solids from drilling operations, muds or other additives or compounds used in drilling operations, greases, anti-seize compounds, hydrocarbons from hydrocarbon bearing formations, water, heavy metals, fracturing compositions, proppants, or other ingredients and mixtures and combination thereof. Drilling fluids can be in the form of a mixture of liquids and solids, a dispersions, a suspension, an emulsion, or any other liquid like mixture of solids and liquids.

[0030] Drilling fluid solids are solids obtained from an initial separation of solids from liquid components of a drilling fluid mixture. The solids are generally obtained via centrifugation of the drilling fluids as is well-known in the art. The solids generally have the appearance of a tar like material, but can be any solid like material derived from a process which removes most liquid material from the drilling fluids.

[0031] The process is also ideally suited for cleaning hydrocarbon-containing fuels such as diesel fuel, jet fuel, home heating oil and other similar hydrocarbon fuels, or even gasoline. The process results in purified hydrocarbon-containing fuels having reduced sulfur contents

and a sulfur containing residue. The fuel to be treated is contacted with a treating solvent or composition under near critical, critical and/or supercritical conditions of temperature and pressure. The treatment temperature is usually from about 100° to about 400°C.

[0032] The process is also ideally suited for cleaning used motor oils to produce a reusable motor oil. Because the cleaning process removes material that are polar, many to all of the polar additives may be removed during the extraction system. Therefore, in one preferred reusable oil product of this invention, additives or additive packages are added into the cleaned oil. These additives can include any additive currently added to motor oils to improve their detergent properties or other properties.

[0033] Suitable extracting fluid include, without limitation, Xe, NH₃, lower aromatic such as benzene, toluene, or xylene, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O, lower alcohols such as methanol, ethanol, propanol, or isopropanol, lower alkanes such as methane, ethane, propane, butane, pentane hexane, or petroleum ether, lower alkenes such as ethylene or propylene; or mixtures or combinations thereof. Preferably, the extracting fluid includes carbon dioxide, water, lower alkanes, lower alcohols, or mixture or combinations thereof. Particularly, the extracting fluid comprises a major portion of CO₂ and a minor portion of a secondary fluid selected from the groups consisting of Xe, NH₃, lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes and mixtures or combinations thereof, where a major portion means greater than 50 mol% carbon dioxide, preferably, greater than 70 mol% carbon dioxide, particularly, greater than 90 mol% carbon dioxide, and especially, greater than 95 mol% carbon dioxide. More particularly, the extracting fluid is exclusively carbon dioxide.

[0034] Tabulated below are critical conditions for various supercritical fluids:

Fluid	Critical temperature T _c (°K)	Critical pressure P _c (MPa)	Critical Volume V _c (cm ³ /mol)
Carbon dioxide	304.14	7.375	94
Water	647.14	22.06	56
Ethane	305.32	4.872	145.5
Ethene	282.34	5.041	131
Propane	369.83	4.248	200
Xenon	289.73	5.84	118
Ammonia	405.5	11.35	75

Fluid	Critical temperature T _c (°K)	Critical pressure P _c (MPa)	Critical Volume V _c (cm ³ /mol)
Nitrous oxide	309.57	7.255	97
Fluoroform	299.3	4.858	133
Methanol	190.56	4.599	98.60
Isopropanol	508.3	4.764	222
Toluene	591.75	4.108	316

[0035] For the purposes of this invention, the term substantially free means that the cleaned component includes less than or equal to about 5 wt% of any given contaminant, preferably, less than or equal to about 2.5 wt% of any given contaminant, particularly less than or equal to about 2 wt% of any given contaminant and especially less than or equal to 1 wt% of any contaminant.

[0036] The material-to-be-treated is contacted with treating solvent under supercritical conditions of temperature and pressure. The term, "supercritical," "supercritical state," "supercritical conditions," or "supercritical conditions of temperature and pressure," refers to a temperature above the critical temperature (T_c) of the solvent being used, and a pressure above the critical pressure (P_c) of the solvent being used. The treatment temperature is usually from 470° to 630°K. All temperatures herein will be given in degrees Kelvin (°K) or degree Celsius (°C) unless otherwise stated. Treatment according to this invention is carried out at a reduced temperature (T_r) from 1.0 to about 1.4, preferably from about 1.05 to about 1.3, and at a reduced pressure (p_r) from 1.0 to about 2.0, preferably from about 1.05 to about 1.5. The term, "critical," "critical state," "critical conditions" or "critical conditions of temperature and pressure," refers to a solvent at its critical temperature, T_c, and its critical pressure, P_c. The term, "near critical," "near critical state," "near critical conditions" or "near critical conditions of temperature and pressure," refers to a solvent at most about 10°C below its critical temperature, T_c, and at most about 10 psi below its critical pressure, P_c, and preferably, at most about 5°C below its critical temperature, T_c, and at most about 5 psi below its critical pressure, P_c.

[0037] The solvent to material-to-be-treated ratio for treatment according to this invention can range from about 0.2 to about 3 kilograms of solvent per kilogram of material-to-be-treated (Kg/Kg) preferably from about 0.3 to about 1.0 Kg/Kg. Actually, the solvent to

material-to-be-treated ratio is a dimensionless number, since both the amount of solvent and the amount of material-to-be-treated are expressed on a weight basis.

[0038] The present invention can make possible the use of a much lower solvent to material-to-be-treated ratio than those used in prior art processes at the lower end of the solvent to material-to-be-treated range. However, the process of the present invention can be operated at any ratio to achieve a desired result.

[0039] The solvent flow rate is generally from about 0.2 to 3 kilograms per hour of solvent per kilogram of material-to-be-treated per hour (i.e., 0.2 to 3 kg/kg-hr). Preferably the solvent flow rate is about 0.5 kg/kg-hr. The time of treatment may range from about 0.5 to about two hours, and is preferably about one hour.

[0040] The material-to-be-treated may be treated in either a single stage or in plurality of stages (i.e., in two or more stages). In single stage extractions or treatments, the composition of the treating solvent remains uniform over the entire course of treatment, and can be any solvent described above, but is preferably carbon dioxide alone or in combination with water, a lower alcohol or a lower hydrocarbon. In plural stage extractions or treatments, the composition of the treating solvent can be the same or different from stage to stage. For some using multi-staged treatment applications, the critical temperature of the treating solvent used in each stage increases progressively. Thus, the first stage solvent may be a carbon dioxide; next a mixture of carbon dioxide and water, or carbon dioxide and methanol; the solvent for the next stage may be, for example, a mixture of methanol and water with no carbon dioxide and so on. In extreme cases, the material-to-be-treated may be contacted consecutively with each of the treating fluids, i.e., first with carbon dioxide, then with methanol, and finally with water, each in pure or substantially pure form. Whenever the composition of the solvent is varied over the course of treatment, the overall solvent composition (based on the total quantities of each treating fluid used over the entire course of treatment) is as stated above, i.e., the mole fraction of carbon dioxide is from 0 to 0.5 (preferably 0.05 to 0.25), the mole fraction of methanol is from 0.20 to 0.70 (preferably 0.30 to 0.50), and the mole fraction of water is from 0.20 to 0.70 (preferably 0.25 to 0.65).

[0041] In many of the preferred processes of this invention, carbon dioxide alone is the preferred extraction fluid. Thus, in multistage application, only the amount of carbon dioxide being supplied to each stage may vary. Again, the carbon dioxide supplied in the first stage progresses with the material-to-be-treated to the next stage. Thus as additional carbon

1512

dioxide is supplied, the ratio to carbon-dioxide to the material-to-be-treated changes. Additionally, each stage can be operated at a different temperature and/or pressure to achieve a desired final product.

[0042] For solid type materials, a fixed bed, a moving bed reactor or other similar reactors can be used. Such reactor systems are described in more detail hereinafter. When the material-to-be-treated is a fluid (slurry; liquid, dispersion, suspension, mixture, or the like) at treatment temperature, a conventional stirred reactor or other type of batch, semi-batch or continuous reaction system can be used. For materials that include a large amount of solids such as drilling fluids, a preferred continuous system includes a tube within a tube within a tube type reactor described in more detail in disclosure associated with Figure 8. For materials, such as used motor oil, which generally, do not include a large amount of solids, a preferred system includes a series of extraction units described in more detail in the disclosure associated with Figure 9. This same type of multi-staged systems is ideally suited for reducing the sulfur content of hydrocarbon based fuels.

[0043] This invention will be further described and illustrated with reference to the drawings which represent preferred embodiments of systems for carrying out the processes of this invention, *i.e.*, processes designed to convert drilling fluids and solids therefrom into a cleaned solid residue, a non-aqueous residue and an aqueous residue.

System and System Operation

[0044] Referring now to Figure 1, a preferred embodiment of an extraction system generally 100 for use in the present invention is shown to include a source of a supercritical solvent 102, in this case carbon dioxide. The source 102 is connected to a sight glass 104 and a filter 106 via tubing 108. The tubing 108 is also connected to a rupture disk relief valve 110 for safety purposes. The filter 104 is connected to a pump 112 having a back pressure regulator 114 via tubing 108. The pump 112 is connected to a top entry 116 of an extraction cell 118 via tubing 108 including a pressure gauge 120, a supply control valve 122 and a second rupture disk relief valve 124. The cell 118 includes a bottom entry 126 and a sensor 128. The top entry 116 is also connected to a top outlet valve 130 via tubing 108; the bottom entry 124 is connected to a bottom outlet valve 132 and a bleed control valve 134, which is internally connected to a bleed valve 136. The top and bottom outlet control valves 130 and 132 are connected to a separation vessel 138 via a separator control 140 and a heat exchanger 142 including a second pressure gauge 144 and a bleed valve 146. The separator 138 includes a

13
A

sensor 148, a carbon dioxide outlet 150 and a cleaned material outlet 152 having a control valve 154 which can be connected to a cleaned material container (not shown). The carbon dioxide outlet 150 connects to a used carbon dioxide venting line 156 includes a back pressure regulator 158, two filter 160, an flow regulator 162 and an exhaust line 164, which can be a recycle line by connecting the line to the pump 112. The entire system is amenable to computer control using standard computer control systems as are all of the other systems described herein.

[0045] The system of 100 operates by charging the cell 118 with a material-to-be-treated. Once the cell 118 is charged, valves 130, 132, 134, and 136 are closed and valve 122 is opened to allow carbon dioxide to be pumped into the charged cell 118 via the pump 112 until a supercritical state is reached as indicated by the sensor 128. After the extraction has been allowed to run for a specified period of time, the valve 122 is closed and the pump 112 is generally turned off. After valve 112 is closed, the valves 130 and 132 are opened allowing the contents of the cell 118 to flow through valve 140, which reduces the pressure of the transferred contents, and the heat exchanger 140 to warm the contents up after pressure reduction and into the separator 138, via an inlet 139. In the separator 138, the now gaseous carbon dioxide is taken out of separator 138 through outlet 150 via venting line 156 and associated equipment to either be exhausted to the air or recycled. The cleaned material exits the separator 138 through outlet 152 controlled by the control valve 154.

[0046] The system shown in Figure 1 is a preferred embodiment of an extraction systems, but is simply an illustrative example of a system for treating mixtures containing solids, hydrocarbons and water. Both the piping and fittings together with instrumentation can be configured in many different ways to obtain the same result.

[0047] In a batch type operation, a sample is placed into a cell. The cell is then sealed and the solvent is pumped into the cell under conditions of temperature and pressure sufficient to maintain the solvent at, near or above its critical point -- near critical, critical and supercritical conditions. In a continuous operation, the solvent and the material to be separated would be continuously supplied to an extraction cell and solid-containing and liquid-containing residues would be continually removed from the cell. In either case, after contacting the solvent with the sample, the liquid phase is allowed to separate into an organic phase and an aqueous phase which can then be separated by conventional means such as decantation, stripping, distillation, or the like. The solids are either removed when the cell is opened or

14

collected continuously for post extraction treatment.

[0048] In the examples that follow a batch extraction system as shown in Figure 1 was used. The cuttings samples were placed into the chamber and the chamber or cell was then sealed. Carbon Dioxide from a standard commercial cylinder was fed into the suction side of the pump. The pump was then switched on and the pressure of CO_2 was increased until it reached the critical point. The critical point of CO_2 is a function of temperature and pressure as is the critical point for any other solvent system. For CO_2 this dependence is shown in Figure 2. Figure 2 two is a standard phase diagram generally 200 for CO_2 is shown to include a vapor region 202, a liquid region 204, a solid region 206 and the critical point 208. Referring now to Figure 3, a CO_2 pressure - enthalpy diagram generally is shown. The super critical fluid, CO_2 , is fed into the extractor vessel whereupon the super critical fluid diffuses through the solids and removes the oil or hydrocarbons or other supercritical CO_2 soluble components, which contaminates the solid, into solution. The contaminants may be minerals, hydrocarbon (natural or synthetic). In the case of drilling fluid, the contaminants will also include additives to stabilize the drilling well fluids, including, without limitation, Polyalphaolefins, Acetals, Isomerised Olefins, Linear Alpha Olefins, Linear Alkylbenzenes, drilling muds or mixtures or combinations thereof or the like.

[0049] From the reactor vessel the solute loaded super critical fluid passes through a heated metering valve where it is depressurized and separation occurs, depositing the extracted oil and additives into the separation vessel. The super critical fluid (now in the gas phase) is exhausted to vent through a flow meter and totalizer. In a commercial full scale operation, the Carbon Dioxide gas or other fluid composition would be collected and fed back to the suction (low pressure) side of the pump, thereby creating a closed loop system. Samples of the extracted medium can be taken from the liquid phase to determine a desired degree of hydrocarbon removal. The chamber may require heating in certain circumstances.

[0050] The solid which was not taken into solution by the supercritical phase, remains in the reaction vessel for subsequent removal. After supercritical extraction, the solid residue not only has reduced contaminants, preferably substantially no supercritically soluble contaminant, but is dry and a sterile.

[0051] Referring now to Figure 4, another preferred systems generally 400 for performing the extraction method of this invention is show where the extracting solvent is a mixture of carbon dioxide, pure water, and pure methanol. The pure water and pure methanol are

15
17

contained in liquid form in feed reservoirs 402 and 404, respectively, having exit flow control valves 406 and 408, respectively. Liquid water and liquid methanol are introduced from reservoirs 402 and 404, respectively, into a liquid feed line 410. The water/methanol mixture is pumped through feed line 410 by means of a high pressure duplex reciprocating piston pump 412. This water/methanol mixture flows to a mixing tee 414.

[0052] Carbon dioxide is stored as a liquid under pressure in a pressure vessel 416, which may be a conventional gas cylinder. Carbon dioxide is withdrawn as a gas or vapor from the container 416 into a gas line 418. Carbon dioxide flow from the container 416 is controlled by a pressure regulator 420. The feed rate of carbon dioxide through the line 418 to the extractor 422 is controlled by a mass flow controller 424 and a control valve 426. Carbon dioxide is then passed through a pulse suppressor 428 and a feed pre-heater 430 to insure smooth flow of the carbon dioxide stream to a gas compressor 432. Carbon dioxide is then compressed in the gas compressor 432 and the flow of compressed carbon dioxide is stabilized by passing it through a flow stabilizer 434. The carbon dioxide stream flows from the stabilizer 434 to the mixing tee 414.

[0053] The carbon dioxide stream is then mixed with the methanol/water mixture in the mixing tee 414. The combined mixture is then pre-heated in a feed pre-heater 436 to a temperature close to but slightly below the desired reaction temperature. The heated solvent mixture is then fed via a solvent feed line 438 to the extractor 422, which has a fixed or stationary bed 440 therein. The fixed bed 440 is designed to contain an amount of a composition to be subjected to supercritical extraction, where the composition is either drilling solids from a centrifuge or drilling fluids directly for a well site.

[0054] The extractor 422 is of a generally vertical tubular shape -- a vertically disposed tubular reactor, which is surrounded by a heating jacket 442 having an electric heater 444 positioned therein. A foraminous plate 446 at a bottom 448 of the extractor or reactor 422 supports the bed 440. The extractor 422 is provided with a rupture disc 450 and a pressure gauge 452. The extractor 422 is also provided with a temperature sensor or indicator 454, which indicates the temperature in the bed 440, and a temperature controller 456, which controls the current to the electric heater 444 in response to a reaction temperature as sensed by temperature indicator 454.

[0055] During extraction, the extractor is held under conditions of temperature and pressure sufficient to maintain the solvent at, near, but below or above the solvent's critical point --

maintained under near critical, critical or supercritical conditions -- as it passes downwardly through the bed 440. The effluent exits the reactor 422 at an outlet 458 and the effluent will include the solvent and some or all components soluble in the solvent (depending on the degree of intended cleaning or treatment) from the material-to-be-treated in the bed 440 such as organics, inorganics or the other compounds soluble in the extraction solvent under near critical, critical or supercritical conditions. The rate of removal of the exiting solvent is controlled by a control valve 460, which may be a needle valve. The normally liquid components of the effluent, *i.e.*, water, methanol, and liquids extracted by the solvent are condensed by passage through a tubular condenser 462. The condenser 462 is cooled by any suitable means such as a dry ice-acetone bath 464. The condensed liquids may be removed periodically (*e.g.*, at the end of a run) from the condenser 462 for analysis. Uncondensed gases, typically carbon dioxide and normally gaseous hydrocarbons, are vented from the condenser 462 through a vent line 466. These gases may be analyzed as desired and the carbon dioxide recovered for recycling. Additionally, the volatile hydrocarbons can be collected for further processing. The calorific value of the vent gases in the line 464 may be recovered, *e.g.*, by combustion of the gas mixture, where the calorific value is sufficient to justify this. Of course, if the above reaction system is run using only one solvent component, then the other solvent component feed lines are simply turned off or by-passed.

[0056] According to a preferred embodiment of a process of this invention, centrifuged drilling solids and/or fluids are charged to the reactor 422 prior to the start of a run. Water, methanol and carbon dioxide are fed to the reactor 422 in desired proportions, which can run from pure carbon dioxide, pure methanol, pure water or any mixture or combination thereof. The respective feed rates are controlled by means of the valves 406 and 408 and the mass flow controller 424. The solvent feed mixture is pre-heated in pre-heater 436 to a temperature just below the critical temperature of the solvent composition. The solvent mixture is passed downwardly through the bed 440 in the reactor 422, where it is operated under conditions of temperature and pressure sufficient to maintain the solvent near its critical point, at its critical point or above its critical point -- near critical condition, critical conditions or supercritical conditions -- by means of external heat supplied by the electric heater 444. The effluent exiting the reactor 422 includes the solvent and all solvent soluble components with the solid being left in the bed 440 is continuously removed and is condensed as previously described. A run is allowed to proceed either for a predetermined length of time or for a

17
19

length of time determined by some other parameter, such as instantaneous effluent analysis. Normally the solvent composition, *i.e.*, the relative proportions of water, methanol and carbon dioxide, will remain constant throughout a run. This mode of operation may be described as semi-batch, since the solids and/or fluids are charged to and the solids are discharged from the extractor 422 before and after a run, respectively, in accordance with batch operation principles, while the solvent mixture is fed continuously throughout a run. Of course, the reaction can be run with non-continuous solvent feed, which would be under purely batch operating principles.

[0057] Semi-batch operation as described in Figure 4 may be carried out in two or more stages, using solvents of different compositions in each stage. The solvent used in each stage may be Xe, NH₃, lower aromatic including benzene and toluene, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O, lower alcohols including methanol, ethanol, propanol, and isopropanol, lower alkanes including methane, ethane, propane, butane, pentane and hexane, petroleum ether, lower alkenes including ethylene and propylene or mixtures or combinations thereof. Using valves and flow controllers, an operator can pass a solvent of any desired composition into an appropriate extractor. When more than one stage is used, the first stage (the earliest portion of the run) typically uses the most volatile solvent (*i.e.*, the solvent having the lowest critical temperature), and the solvent or solvent mixtures used in subsequent operating stages typically have progressively higher critical temperatures. However, each stage can use the same solvent composition.

[0058] The present invention can also be operated under continuous operating conditions using reactors systems such as those illustrated in Figures 5 and 6. Referring now to Figure 5, a preferred continuous system generally 500 for performing the extraction method of this invention is shown to include a stirred high-pressure vessel 502, which serves to mix the material-to-be-treated such as drilling fluids or a solids with the solvent. The material-to-be-treated and the supercritical extraction solvent are fed to the vessel 502 via a feed line 504 and a solvent feed line 506, respectively. The solvent entering through the line 506 is a solvent selected from the group consisting of Xe, NH₃, lower aromatic including benzene and toluene, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O, lower alcohols including methanol, ethanol, propanol, and isopropanol, lower alkanes including methane, ethane, propane, butane, pentane and hexane, petroleum ether, lower alkenes including ethylene and propylene or mixtures or combinations thereof. The resulting slurry, dispersion or mixture is then pumped by a high-

pressure slurry pump 508 through a feed preheater 510, which serves to heat up the mixture to a temperature just below the extraction temperature. The preheated feed is then admitted through a ball valve 512 or other similar device into a supercritical extractor 514 which is of the stirred reactor design, a mixing extruder, or other similar high shear mixing reactors. The mixture containing the extracted non-solid components is passed through a discharge valve 516 into a product cooler 518. The cooled product is next sent to a separating vessel 520 in which the gaseous product of extraction are separated from the cleaned solids and the liquid products. The gaseous product are either vented from the system 500 through valve 522 or separated to recover carbon dioxide or to a system to recover hydrocarbons or to recover fuel equivalents thereof. The solid and liquid products are removed through a valved discharge line 524.

[0059] Referring now to Figure 6, another configuration for a continuous supercritical extraction system generally 600 for performing the extraction method of this invention is shown to include a storage hopper 602 containing a solid material-to-be-treated such as drilling solids, where a level of solids in the hopper 602 is controlled via a solid level indicator-controller 604. The solids are metered from the storage hopper 602 through a rotary air lock feeder 606 or via a screw type extruder or other similar apparatus into an extractor 608. A solvent mixture is fed into the extractor 608 through a solvent feed line 610. This solvent is selected from the group consisting of Xe, NH₃, lower aromatic including benzene and toluene, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O, lower alcohols including methanol, ethanol, propanol, and isopropanol, lower alkanes including methane, ethane, propane, butane, pentane and hexane, petroleum ether, lower alkenes including ethylene and propylene or mixtures or combinations thereof, which may be formed, pressurized and preheated to just below the critical temperature as described with reference to Figure 5. The solvent can be analyzed for compositional makeup using a gas chromatograph 612. The system shown in Figure 6 differs from that shown in Figure 5 in that the system of Figure 5 can be operated only co-currently, while the system of Figure 6 can be operated either under counter-current or co-current flow conditions. A mixture of extracted and cleaned solids discharged from the extractor 608 is cooled in a product cooler 614 before being let down through a valve 616 into a product separating vessel 618. In this vessel, the gaseous products of extraction are separated from the cleaned solids and the liquid products. The gaseous product is then vented from the system through a valve 620. The cleaned solids and liquid products are discharged through

a valve 622 and separated as described above.

[0060] Referring now to Figures 7A&B, a preferred configuration for a continuous supercritical extraction system, generally 700, for performing the extraction method of this invention for solid and/or slurry materials is shown to include an input container 702 containing a solid material-to-be-extracted 703 such as drilling fluids.

[0061] The solids are metered from the container 702 through a control/metering system 704 into an extractor 706 via lines 707, where the control/metering system 704 can be a pump, a rotary air lock feeder, a screw type extruder, a valve, or other control/metering apparatus. If the container 702 is pressurized, the controller 704 can be a remote controlled valve, but generally, the controller 704 is a pump.

[0062] The extractor 706 comprises a tube within a tube within a tube type extractor. The extractor 706 includes an outer column or tube 708a, a semi-permeable membrane 710, a lower section 712a and an upper section 712b. The upper section 712b includes a closed ended, inverted middle tube 708b and an inner tube 708c. The extractor 706 also includes a material-to-be-extracted inlet 714 connected to one of the lines 707 from the controller 704A. The inlet 714 passes through the membrane 710 delivering the material-to-be-extracted 703 into an interior 716 of the inner tube 708c from the container 702. The dashed lines with arrows indicate the direction of material flow in the extractor 706. The inner tube 708c extends upward to form a first gap 718a between a top 720 of the inner tube 708c and an inner surface 722 of the closed end 724 of the middle tube 708b. The middle tube 708b extends downward to form a second gap 718b between a top 711 of the membrane 710 and a bottom 726 of the middle tube 708b. While a third gap 718c is formed between an outer surface 728 of the closed end 724 of the middle tube 708b and an inner surface 730 of a top 732 of the column 708a. The inner surface 730 is shown here to include a tapered section 731 to improve material flow out of the extractor 706. The gaps 718a, 718b and 718c may have the same dimension or may have different dimensions and are designed to provide shear mixing of the material-to-be-extracted and the extracting fluid as the combined flow progressed through the extractor 706 along the path indicated by the dashed and arrowed lines.

[0063] The extractor 706 also includes extraction fluid inlets 734a, 734b and 734c adapted to supply an extraction fluid 736 from an extraction fluid supply system 738 to the extractor 706 via lines 735a-c. The inlet 734c supplies a first amount of extraction fluid 736 into the

inner tube 708c at a position 740 near a top 715 of the inlet 714 via line 735c. The inlet 734b supplies a second amount of extraction fluid 736 via line 735b into the middle tube 708b at a position 742. The position 742 can be at any desired location along the middle tube 708b, but is preferably located near the gap 718b. The inlet 734a supplies a third amount of extraction fluid 736 via line 735a into the outer tube 708a at a position 744. Although the position 744 can be located anywhere along the column 708a, it is preferably located near the gap 718b.

[0064] The supply system 738 includes an extraction fluid storage tank 746, a compressor 748, and a mass controller 750. The compressor 748 compresses the extraction fluid 736 to a desired pressure, which is preferably a pressure that is sufficient to maintain the extraction fluid in the extractor to be at or above the supercritical point for the particular extraction fluid being used. Looking at Figure 7A, the system 738 also includes separate valves 752a-c for controlling the first, second, and third amount of extracting fluid flowing into the extractor 706 through lines 735a-c and a fourth valve 752d controlling the amount of extraction fluid 736 supplied, via line 735d, to a venturi valve described below. Looking at Figure 7B, the system 738 includes only a single valve 752 for controlling the amount of extracting fluid flowing into the extractor 706 through lines 735a-c and into the venturi valve via line 735d. In both Figures 7A&B, the supply system 738 also includes a recycle line 754.

[0065] As the material-to-be-extracted 703 is being feed and mixed with the extraction fluid 736, any water and materials dissolved in the water migrate across the membrane 710 into the lower section 712a and exit the extractor 706 via a line 713 to an aqueous phase storage tank 756 via a control valve 758a and a heat exchanger 758b, where the control valve 758a reduces the pressure to ambient pressure.

[0066] After the material-to-be-extracted 703 has been mixed with the three portions of extraction fluid 736 in the extractor 706, the combined mixture exits the extractor 706 via exit line 760 which interconnects the extractor 706 with a first separator 762. The separator 762 allows the solids to sink to a bottom section 764a of the separator 762, while the fluids occupy a top section 764b of the separator 762. The separator 762 also includes a venturi valve 766 connected to an extraction fluid input 768 connected to the supply line 735d from the extraction supply system 738. As the extraction fluid 736 travels through the venturi valve 766, the solids 770 are pulled into the venturi valve 766 and exit the separator 762 to a solids recovery system 772 via a solids outlet 771. The solids recovery system includes a

solids storage vessel 772a connected to the separator 762 via lines 772b having a pressure reducing control valve 772c and a heat exchanger 772d. The separator 762 can also include a by-pass outlet 769 for the extraction fluid supplied to the venturi valve 766 via inlet 768. [0067] The liquids, oils and extraction fluid, from the first separator 762 are forwarded to a second separator 774 through two pressure-reducing control valves 776a&b and two heat exchangers 778a&b via lines 779. The second separator 774 includes hydrocarbon liquid exit line 780 connected to a hydrocarbon storage vessel 781 via control valve 782. The second separator 774 also includes probes 784, that determine the liquid level 785 in the separator 774, and an extraction fluid exit 786 connected to the extraction fluid recycle line 754. Additionally, the extraction fluid by-pass outlet 769 from the venturi valve 766 is directed via line 788 to a by-pass valve 789 and a regulator valve 790 and combined with the liquids from the first separator 762 at the heat exchanger 778a.

[0068] The preferred extraction fluid for use in the extraction system 700 is pure carbon dioxide, but the extraction fluid can be selected from the group consisting of Xe, NH₃, lower aromatic including benzene and toluene, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O, lower alcohols including methanol, ethanol, propanol, and isopropanol, lower alkanes including methane, ethane, propane, butane, pentane and hexane, petroleum ether, lower alkenes including ethylene and propylene or mixtures or combinations thereof, which may be formed, pressurized and preheated to just below the critical temperature as described with reference to Figure 5.

[0069] The apparatus of the present invention can be located remote from the drilling site or can be integrated into the drill complex. Thus, an off-shore drilling platform could have an extraction unit built onto the pumping system for the drilling fluids so that the solids and aqueous components could be separated on the hydrocarbon components which would include mud ingredients could be fed back into the downhole fluid stream.

[0070] Referring now to Figure 8, a preferred configuration of a continuous supercritical extraction system generally 800 of this invention for cleaning and/or desulfurizing liquids with only minor amount of solids therein, such as used motor oils or fuels, is shown to include a material-to-be-treated supply system 802. The material-to-be-treated supply system 802 includes a material-to-be-treated reservoir 804 containing the material-to-be-treated 806, a pump 808 or any other apparatus for transferring a liquid material and a feed line 810.

[0071] The system 800 also includes an extracting fluid supply system 812. The extraction

22

fluid supply system 812 includes an extracting fluid reservoir 814 containing an extraction fluid 815, a compressor 816, an extraction fluid feed line 818 and a recycle line 820.

[0072] The system 800 is a multi-staged extraction/cleaning system shown in Figure 8 to have four extractors 822a-d in series and a separator 824. Each extractor 822 includes a membrane 826 separating each extractor 822 into an upper section 828 and a lower section 830. The membranes 826 allow water and polar compounds to migrate from the upper section 828 of each extractor into the lower section of each extractor. The first extractor 822a is connected to the material-to-be-treated feed line 810, while the other three extractors 822b-d include a forwarding line 832, which feeds the extractors 822b-d with the contents of the upper section 828 of the preceding extractor 822a-c, i.e., the contents of the upper section 828 of the extractor 822a is the feed for the extractor 822b via forwarding line 832 and so on. Finally, the contents of the upper section 828 of the extractor 822d are forwarded to the separator 824 via a separator feed line 834. Each extractor 822 also includes an extractor feed line 836 connected to the feed line 818. Looking at Figure 8B, each feed line 836 includes a separate flow controlling valve 838, where the valves 838 allow the amount of extraction fluid 815 entering each extractor 822a-d to be separately controlled so that the amount of extraction fluid 815 being supplied to each extractor 822a-d can be different. Each extractor 822a-d also includes an aqueous phase outlet 840 connected to a waste aqueous storage system 842 via waste lines 844. The storage system 842 includes a pressure reduction valve 846 and a heat exchanger 848 to reduce the pressure to ambient pressure and allow the temperature to warm to room temperature and a waste water storage container 850. The waste water can be forwarded to a water treatment facility for further processing.

[0073] The separator 824 includes a finished product outlet 852 and an extraction fluid outlet 854. The finished product outlet 852 is connected to a finished product storage system 856 via finished product line 858. The finished product storage system 856 includes a pressure reduction valve 860 and a heat exchanger 862 to reduce the pressure to ambient pressure and allow the temperature to warm to room temperature and a finished product storage container 864. The extraction fluid outlet 854 is connected to the recycle line 820 passing through a pressure reduction valve 866 and a heat exchanger 868 to reduce the pressure to ambient pressure and allow the temperature to warm to room temperature prior to mixing with the fresh extraction fluid going into the compressor 816.

[0074] Although any extraction fluid described in this invention can be used in the systems

of Figures 7A&B and 8A&B, the system preferably uses pure carbon dioxide.

[0075] Additionally, if carbon dioxide is used in the extraction solvent composition, then any of the previously described installation can be equipped with a low temperature separator for separating carbon dioxide out of the atmosphere. Additionally, the apparatus can have recycling equipped to recover the extraction solvent for recycling.

EXPERIMENTAL RESULTS

[0076] The supercritical extraction solvent used in the following examples was standard commercial grade Carbon Dioxide, from a stock cylinder. The type of cell used in the following examples was an 8 mL stainless steel view cell. The pump type used in the following examples was a Milton Roy 100ml/hour max, positive displacement pump. The samples used in the following examples was a sample as received from Baker Hughes and was centrifuged cuttings from well fluids. In all of the examples the follow, the oil removal % was estimated or derived by sight only.

Example 1

[0077] This example illustrates the cleanup of a sample of oil laden solids obtained after well fluids are subjected to centrifugation under supercritical conditions using CO₂ at 3,500 psi.

[0078] The supercritical extraction cell and pipework were cleaned with acetone. 1 g of the sample was placed in the cell and the cell was reassembled. The cell was then placed into supercritical pipe circuit. The cell and pipework were flushed twice with stock Carbon Dioxide. The pressure was then increased to about 3,500 psi at ambient temperature. No color change in liquid phase was noted. The pressure was held at about 3,500 psi pressure for about 1 hour and 20 minutes. The total oil removed from the sample was about 99%. The solid material had a slight hydrocarbon sent, but dry to the touch.

Example 2

[0079] This example illustrates the cleanup of a sample of oil laden solids obtained after well fluids are subjected to centrifugation under supercritical conditions using CO₂ at 1,000 psi and at 25°C.

[0080] The cell was cleaned and prepared as described in Example 1. After preparation, the pressure was increased to about 1000 psi at a temperature of about 25°C. The pressure and temperature were maintained for about 1 hour. Under these conditions only partial oil removal was achieved with the recovery being about 60%.

Example 3

24

[0081] This example illustrates the cleanup of a sample of oil laden solids obtained after well fluids are subjected to centrifugation under supercritical conditions using CO₂ at 2,000 psi and at 27.8°C.

[0082] The cell was cleaned and prepared as described in Example 1. After preparation, the pressure was increased to about 2000 psi at a temperature of about 27.8°C. The pressure and temperature were maintained for about 20 minutes. Under these conditions only partial oil removal was achieved with the recovery being about 85%.

Example 4

[0083] This example illustrates the cleanup of a sample of oil laden solids obtained after well fluids are subjected to centrifugation under supercritical conditions using CO₂ at 2,500 psi and at 22.5°C.

[0084] The cell was cleaned and prepared as described in Example 1. After preparation, the pressure was increased to about 2500 psi at a temperature of about 22.5°C. The pressure and temperature were maintained for about 10 minutes. Under these conditions only partial oil removal was achieved with the recovery being about 95%.

Example 5

[0085] This example illustrates the cleanup of a sample of oil laden solids obtained after well fluids are subjected to centrifugation under supercritical conditions using CO₂ at 3,500 psi and at 43°C.

[0086] The cell was cleaned and prepared as described in Example 1. After preparation, the pressure was increased to about 3500 psi at a temperature of about 43°C. The pressure and temperature were maintained for about 5 minutes. Under these conditions only partial oil removal was achieved with the recovery being about 95%.

Example 6

[0087] This example illustrates the cleanup of a sample of oil laden solids obtained after well fluids are subjected to centrifugation under supercritical conditions using CO₂ at 2,500 psi and at 43°C.

[0088] The cell was cleaned and prepared as described in Example 1. After preparation, the pressure was increased to about 2500 psi at a temperature of about 43°C. The pressure and temperature were maintained for about 5 minutes. Under these conditions only partial oil removal was achieved with the recovery being about 95%.

Example 7

[0089] This example illustrates the cleanup of a sample of oil laden solids obtained after well fluids are subjected to centrifugation under supercritical conditions using CO₂ at 2,500 psi and at 23°C.

[0090] The cell was cleaned and prepared as described in Example 1. After preparation, the pressure was increased to about 2500 psi at a temperature of about 23°C. The pressure and temperature were maintained for about 5 minutes. Under these conditions only partial oil removal was achieved with the recovery being about 97%.

Example 8

This example illustrates the cleanup of a sample of oil laden solids obtained after well fluids are subjected to centrifugation under supercritical conditions using CO₂ at 2,500 psi and at 23°C.

[0091] The cell was cleaned and prepared as described in Example 1. After preparation, the pressure was increased to about 2500 psi at a temperature of about 23°C. The pressure and temperature were maintained for about 2 minutes. Under these conditions only partial oil removal was achieved with the recovery being about 80%.

Example 9

[0092] This example illustrates an analysis of a used oil after supercritical cleanup using the apparatus of this invention and CO₂ as the extracting fluid.

[0093] The following table lists the properties of the treated oil:

Test	Common Name	Test Units	Results
ASTM D 482-95	Viscosity Index	wt%	0.365
ASTM D 93	Flash Point by PMCC	°F	230+
ASTM D 1296-99	API Gravity @60°F	°API	28.8
ASTM D 4077	Water Content	vol%	6.32
ASTM D 445	Kinematic Viscosity @100°F	cSt	24.470
ASTM D 4294-98	Total Sulfur	wt%	0.327

Example 10

[0094] This example illustrates the comparison of used oil before and after supercritical cleanup using the apparatus of this invention and CO₂ as the extracting fluid.

[0095] The following table lists the properties of the oil before treatment:

Test	Common Name	Test Units	Results
ASTM D 482-95	Ash Content	wt%	0.365
ASTM D 93	Flash Point by PMCC	°F	230+
ASTM D 1296-99	API Gravity @60°F	°API	28.8
ASTM D 4077	Water Content	vol%	6.32
ASTM D 445	Kinematic Viscosity @100°F	cSt	24.470
ASTM D 4294-98	Total Sulfur	wt%	0.327

[0096] The following table lists the properties of the oil after treatment:

Test	Common Name	Test Units	Results
ASTM D 482-95	Ash Content	wt%	0.005
ASTM D 93	Flash Point by PMCC	°F	190
ASTM D 1298	API Gravity @60°F	°API	33.9
ASTM D 4052	API Gravity @60°F	°API	33.9
ASTM D 4077	Water Content	vol%	0.08
ASTM D 445	Kinematic Viscosity @100°C	cSt	2.904
ASTM D 445	Kinematic Viscosity @100°F	cSt	11.62
ASTM D 445	Kinematic Viscosity @40°F		10.71
ASTM D 2887-97a - Ext'd	Distillation, 99% Recovery	°F	924
ASTM D 1500-98	Color	ASTM	L 2.0
ASTM D 2270-93	Viscosity Index		124
ASTM D 4530-93	Carbon Residue (micro method)		<0.1
ASTM D 4294-98	Total Sulfur	wt%	0.244
ASTM 6762	Nitrogen	mg/Kg	46.0
AAS by Acid Digestion	Iron	ppm-wt	0.4
AAS by Acid Digestion	Nickel	ppm-wt	<0.1
AAS by Acid Digestion	Copper	ppm-wt	0.2

Example 11

[0097] This example illustrates the comparison of used oil before and after supercritical cleanup using the apparatus of this invention and CO₂ as the extracting fluid.

[0098] The following table lists the properties of the oil after treatment:

Test	Value	Test	Value
Viscosity Index, D-2270	85	Viscosity CST @40°F, D-445	31.38
Appearance	Clear & Bright yellow liquid	Pour Point, °F, D-97	<-10
Odor	Petroleum	Sulfur wt%, D-4294	0.2802
Viscosity SUS @210°F, D-445	43.0	Ash wt%, D-482	<0.001
Viscosity SUS @100°F, D-445	154.1	Color, D-1500	1.5
Gravity API @	31.8	Actual flash point, COC D-92	400°F
Flash point, S.W. 101, °F	230+	Metals	0.10

Example 12

[0099] This example illustrates the comparison of used oil before and after supercritical cleanup using the apparatus of this invention and CO₂ as the extracting fluid.

[0100] The following table lists the properties of the oil before and after treatment:

Spec	Before	After	Diff	%Diff	+/-
Ash	0.365	0.005	0.360	98.6	Decrease
Water	6.32	0.03	6.29	99.5	Decrease
Viscosity	24.47	2.904	21.566	88.1	Decrease
Flash	190	230	40	21	Increase
API Gravity	28.8	33.9	5.1	17.7	Increase
Sulfur	0.337	0.244	0.093	27.7	Decrease

Example 13

[0101] This example illustrates the comparison of used oil before and after supercritical cleanup using the apparatus of this invention and CO₂ as the extracting fluid.

[0102] The following table lists the properties of the oil before and after treatment:

Spec	Before	After	Diff	%Diff	+/-
Ash	0.4	0.02	0.38	95	Decrease
Water	6.4	0.4	6.0	93.75	Decrease
Flash	200+	200+	---	---	---
Sulfur	0.3	0.3	---	---	---

Example 14

[0103] This example illustrates the comparison of used oil before and after supercritical cleanup using the apparatus of this invention and CO₂ as the extracting fluid.

[0104] The following table lists the properties of the oil before and after treatment:

Parameter	Test Method	Detection Limit	Before	After
Gravity API@60°F	D-287	—	28.2	29.7
Flash Point, °F	S.W. 1010	-10	BFO	380
Viscosity CST @40°C	D-445	1	24.37	35.63
Pour Point, °F	D-97	-10	<-10	<-10
Sulfur, wt%	D-4294	0.0001	0.3116	0.3019
Ash, wt%	D-482	0.001	0.315	0.004
Total Halogen, PPM	D-808	1.0	617.2	10.6
PCB's, PPM	S.W. 8082	0.05	BDL	BDL
Water by distillation, Vol%	D-95	0.05	6.4	<0.05
Sediment by Extraction, wt%	D-473	0.01	0.05	<0.01
Heat of Combustion, BTU/lb	D-240	10	17,761	19,302
Heat of Combustion, BTU/gal	D-240	60	131,040	141,078
Carbon Residue Ramsbottom, wt%	D-524	0.01	---	0.06

Heavy Metals PPM	Method	Detection Limit	Before	After
Arsenic	EPA-6010	0.0012	BDL	BDL
Cadmium	EPA-6010	0.0015	0.113	0.014
Chromium	EPA-6010	0.0040	0.525	0.007
Lead	EPA-6010	0.0140	9.693	0.338
Nickel	EPA-6010	0.0055	4.021	BDL
Sodium	EPA-6010	0.0010	66.277	1.823
Vanadium	EPA-6010	0.0020	0.030	0.015
Iron	EPA-6010	0.0015	31.981	0.351

BDL- beyond detection limit; BFO- Blows flame out @200°F

Recovery, D-86	Distillation, °F	Recovery, D-86	Distillation, °F
IBP	542	70% Recovery	728
5% Recovery	602	80% Recovery	740
10% Recovery	670	90% Recovery	756
20% Recovery	690	95% Recovery	788
30% Recovery	700	End Point	796
40% Recovery	708	Recovery	98.0%
50% Recovery	714	Residue	1.5%
60% Recovery	718	Loss	0.5%

Example 15

[0105] This example illustrates the analytical data for the oil extracted from a drilling fluid under supercritical cleanup using the apparatus of this invention and CO₂ as the extracting fluid.

[0106] The following table lists the properties of the drilling fluid recovered oil:

Parameter	Test Method	Results
Gravity API@60°F	D-287	38.0
Flash Point, PMCC °F	D-93	148
Viscosity CST @100°F	D-445	2.73
Pour Point, °F	D-97	-5
Cloud Point, °F	D-2500	10
Sulfur, wt%	D-4294	0.0615
Ash, wt%	D-482	<0.001
Color	D-15	0.5
PCB's, PPM	S.W. 8082	BDL
Water by distillation, Vol%	D-95	<0.05
Sediment by Extraction, wt%	D-473	<0.01
Carbon Residue Ramsbottom, wt%	D-524	0.06
Carbon Residue Ramsbottom, wt% on 10% residue	D-524	0.20
Cetane Index	D-976	54.0
Bacteria Count, Counts/mL	—	0
Heavy Metals PPM	Method	Before
Arsenic	EPA-6010	BDL
Cadmium	EPA-6010	BDL
Chromium	EPA-6010	0.006
Lead	EPA-6010	0.254
Nickel	EPA-6010	BDL
Sodium	EPA-6010	0.572
Vanadium	EPA-6010	BDL
Iron	EPA-6010	0.039

BDL- beyond detection limit; BFO- Blows flame out @200°F; same detection limits as in Example 14

Recovery, D-86	Distillation, °F	Recovery, D-86	Distillation, °F
IBP	354	70% Recovery	578
5% Recovery	396	80% Recovery	600
10% Recovery	408	90% Recovery	636
20% Recovery	438	95% Recovery	674
30% Recovery	460	End Point	698
40% Recovery	482		
50% Recovery	528		
60% Recovery	554		

Accelerated Stability, F 21-61	Value
Initial Color	0.5
Final Color	1.0
Pad Rating (Blotter)	1

[0107] All references cited herein are incorporated by reference. While this invention has been described fully and completely, it should be understood that, within the scope of the appended claims, the invention may be practiced otherwise than as specifically described. Although the invention has been disclosed with reference to its preferred embodiments, from reading this description those of skill in the art may appreciate changes and modification that may be made which do not depart from the scope and spirit of the invention as described above and claimed hereafter.

CLAIMS

We claim:

- 1 1. A process for cleaning a material comprising the step of:
2 contacting a material with an extracting fluid under conditions of temperature and
3 pressure sufficient to maintain the fluid at, near or above its critical point to produce a clean
4 material.
- 1 2. The process of claim 1, wherein the extracting fluid is selected from the group
2 consisting of comprising Xe, NH₃, lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O,
3 lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes and mixtures or combinations thereof.
- 1 3. The process of claim 1, wherein the extracting fluid comprises a major portion of CO₂
2 and a minor portion of a secondary fluid selected from the groups consisting of Xe, NH₃,
3 lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes
4 and mixtures or combinations thereof.
- 1 4. The process of claim 1, wherein the extracting fluid is CO₂
- 1 5. The process of claim 1, wherein the material is a drill fluid and the clean material
2 comprises a hydrocarbon product substantially free of contaminants, a solids product
3 substantially free of hydrocarbons and other contaminants, and an aqueous product.
- 1 6. The process of claim 1, wherein the material is a used oil and the clean material
2 comprises a cleaned oil substantially free of water and water soluble contaminants.
- 1 7. The process of claim 6, wherein the cleaned oil has a lower sulfur content than the
2 used oil.
- 1 8. The process of claim 1, wherein the material is a hydrocarbon fuel and the clean
2 material comprises a cleaned fuel having a lower sulfur content than the hydrocarbon fuel
3 prior to cleaning.

33

1 9. The process of claim 1, wherein the material is a hydrocarbon contaminated soil and
2 the clean material comprises a hydrocarbon product substantially free of solids, water and
3 water soluble contaminants, a cleaned soil substantially free of hydrocarbon and other
4 contaminants, and an aqueous product substantially free of hydrocarbon.

1 10. A process for treating drilling fluids comprising the step of:
2 contacting a drill fluid with an extracting fluid under conditions of temperature and
3 pressure sufficient to maintain the solvent at, near or above its critical point to produce a
4 hydrocarbon product substantially free of contaminants, a solids product substantially free of
5 hydrocarbons and other contaminants, and an aqueous product.

1 11. The process of claim 10, wherein the extracting fluid is selected from the group
2 consisting of comprising Xe, NH₃, lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O,
3 lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes and mixtures or combinations thereof.

1 12. The process of claim 10, wherein the extracting fluid comprises a major portion of
2 CO₂ and a minor portion of a secondary fluid selected from the groups consisting of Xe, NH₃,
3 lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes
4 and mixtures or combinations thereof.

1 13. The process of claim 10, wherein the extracting fluid is CO₂.

1 14. A cleaned drilling fluid solid comprising a solid material obtained from a process of
2 any of the claim 10.

1 15. A hydrocarbon composition comprising a hydrocarbon material and drilling additives
2 obtained from a process of any of the claim 10.

1 16. An aqueous composition comprising an aqueous material obtained from a process of
2 any of the claim 10.

- 1 17. A process for treating used oil comprising the step of:
2 contacting a used oil with an extracting fluid under conditions of temperature and
3 pressure sufficient to maintain the solvent at, near or above its critical point to produce a
4 cleaned oil substantially free of water and water soluble contaminants.
- 1 18. The process of claim 17, wherein the extracting fluid is selected from the group
2 consisting of comprising Xe, NH₃, lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O,
3 lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes and mixtures or combinations thereof.
- 1 19. The process of claim 17, wherein the extracting fluid comprises a major portion of
2 CO₂ and a minor portion of a secondary fluid selected from the groups consisting of Xe, NH₃,
3 lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes
4 and mixtures or combinations thereof.
- 1 20. The process of claim 17, wherein the extracting fluid is CO₂
- 1 21. A process for treating hydrocarbon fuels drilling fluids comprising the step of:
2 contacting a hydrocarbon fuel with an extracting fluid under conditions of temperature
3 and pressure sufficient to maintain the solvent at, near or above its critical point to produce
4 a cleaned fuel having a lower sulfur content than the hydrocarbon fuel prior to cleaning.
- 1 22. The process of claim 21, wherein the extracting fluid is selected from the group
2 consisting of comprising Xe, NH₃, lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O,
3 lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes and mixtures or combinations thereof.
- 1 23. The process of claim 21, wherein the extracting fluid comprises a major portion of
2 CO₂ and a minor portion of a secondary fluid selected from the groups consisting of Xe, NH₃,
3 lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes
4 and mixtures or combinations thereof.
- 1 24. The process of claim 21, wherein the extracting fluid is CO₂

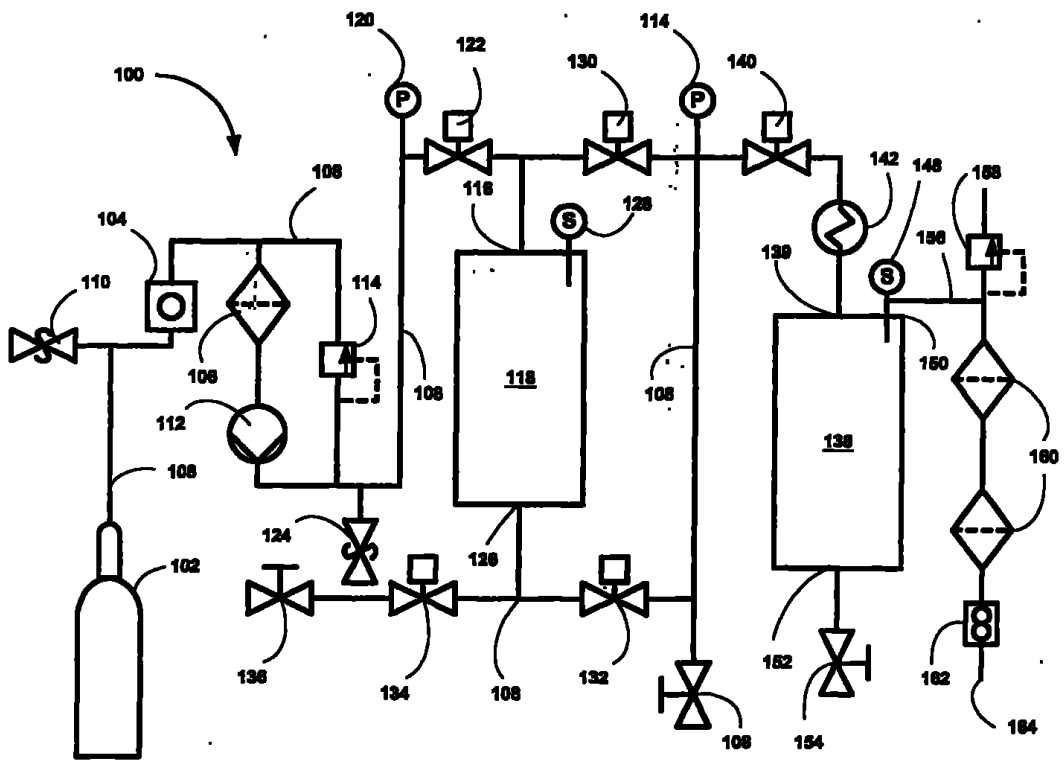


FIG. 1

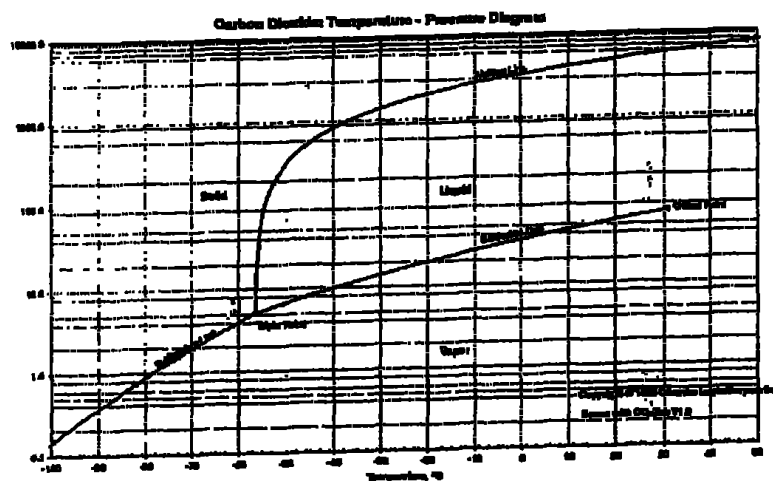
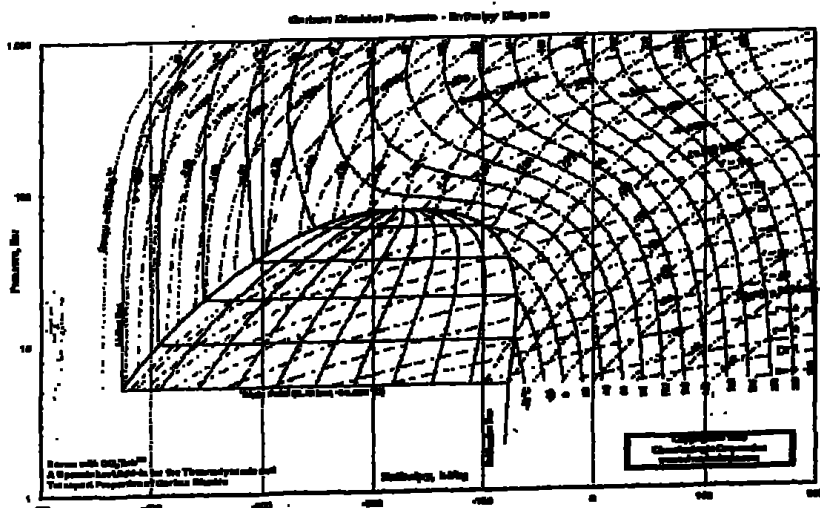


Fig. 2



List Of Useable Super Critical Fluids (fig.3)

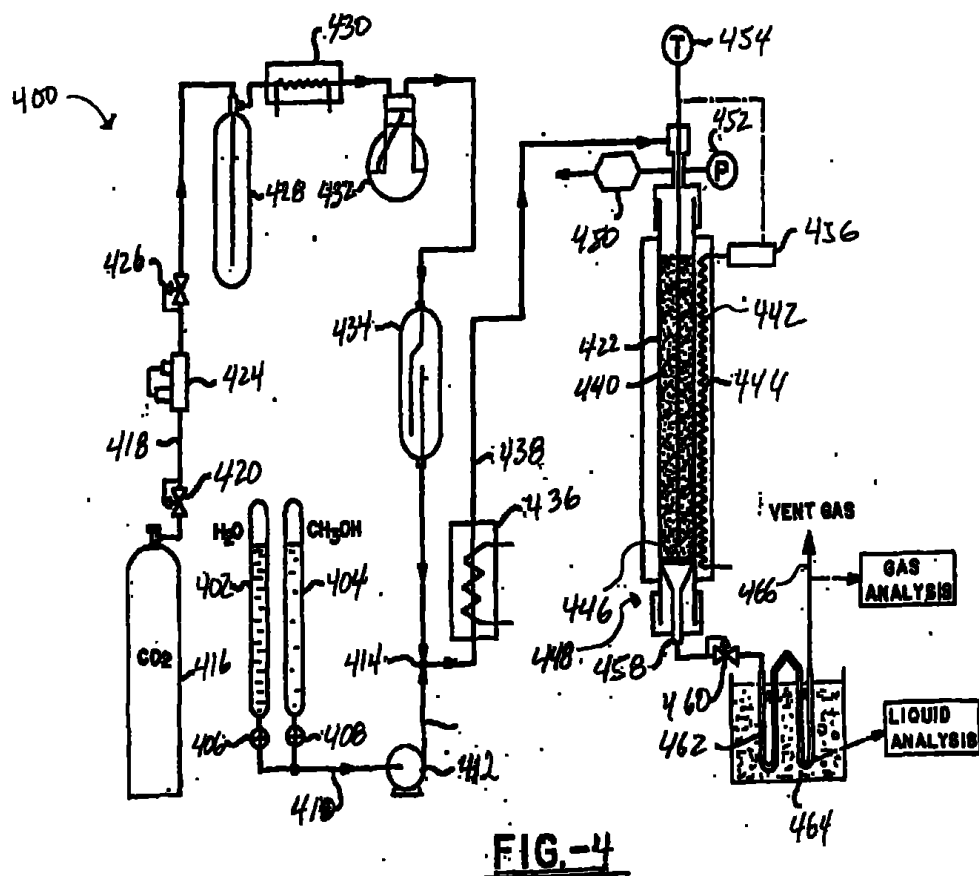
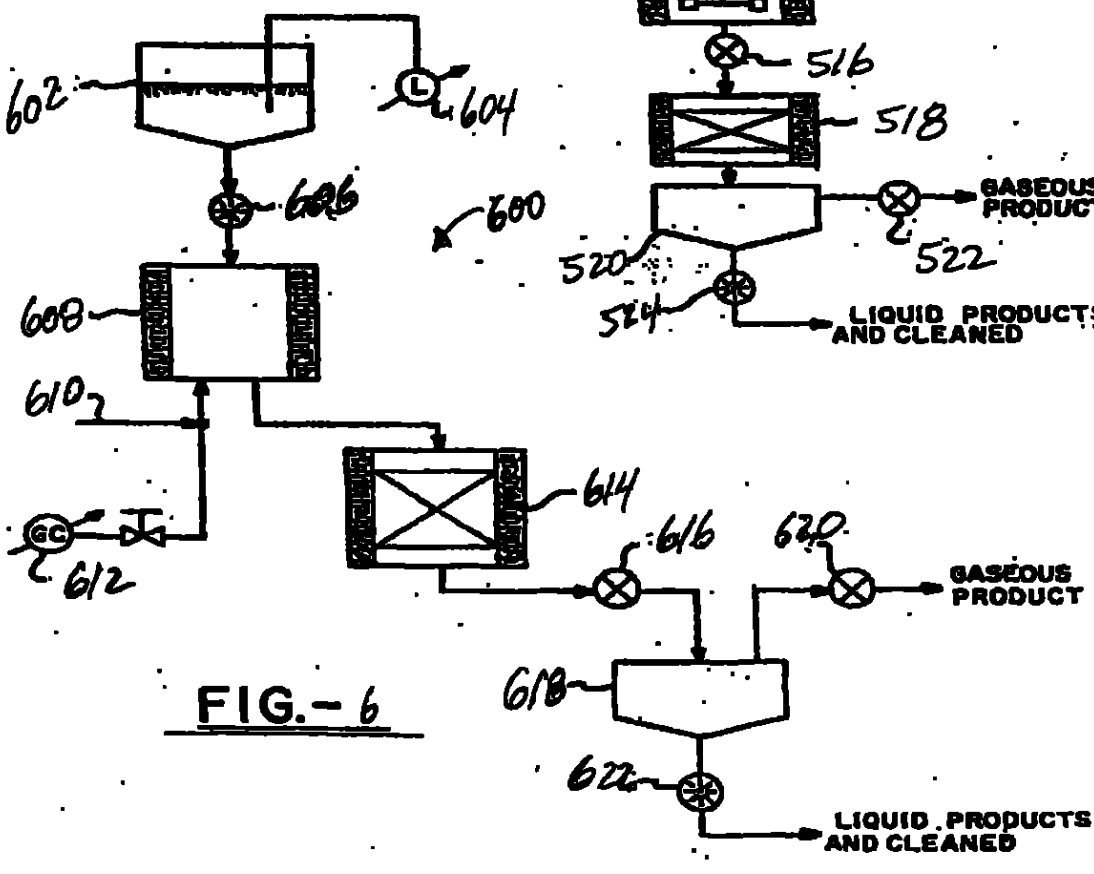
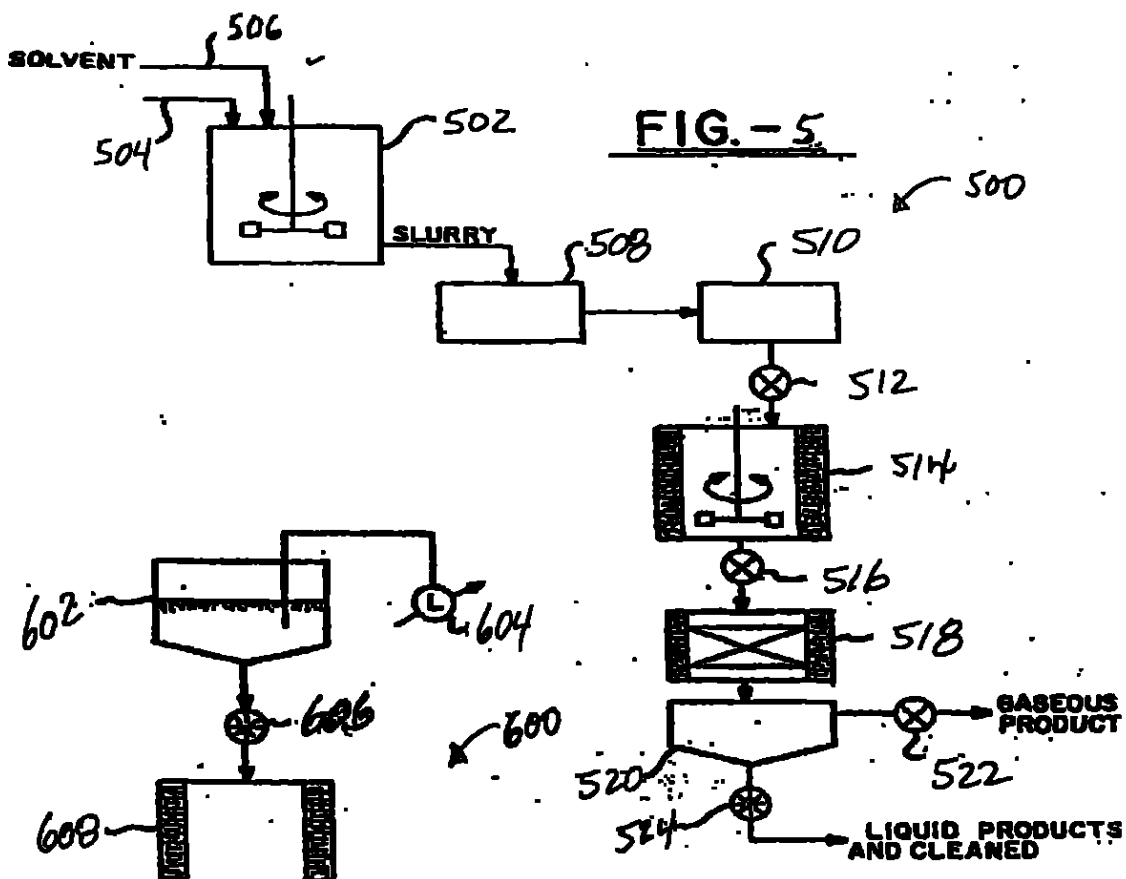


FIG. 4



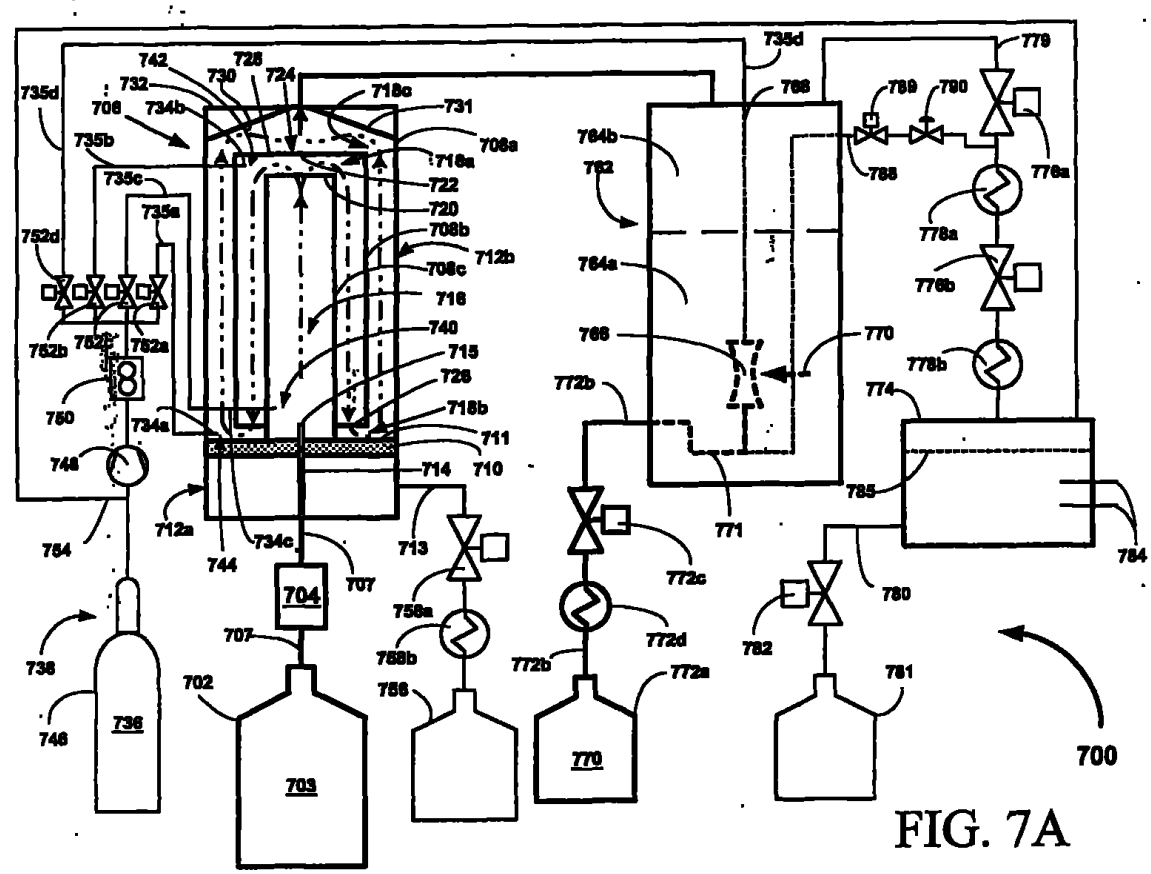
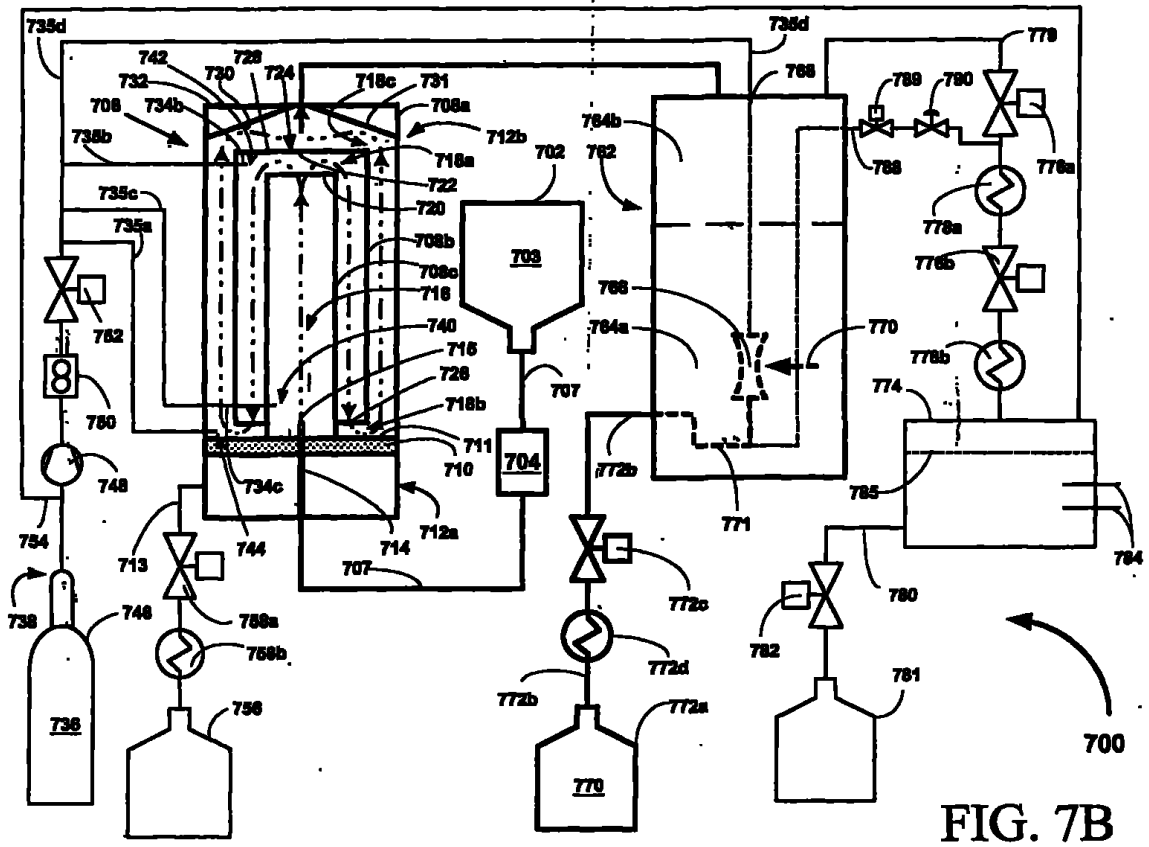


FIG. 7A



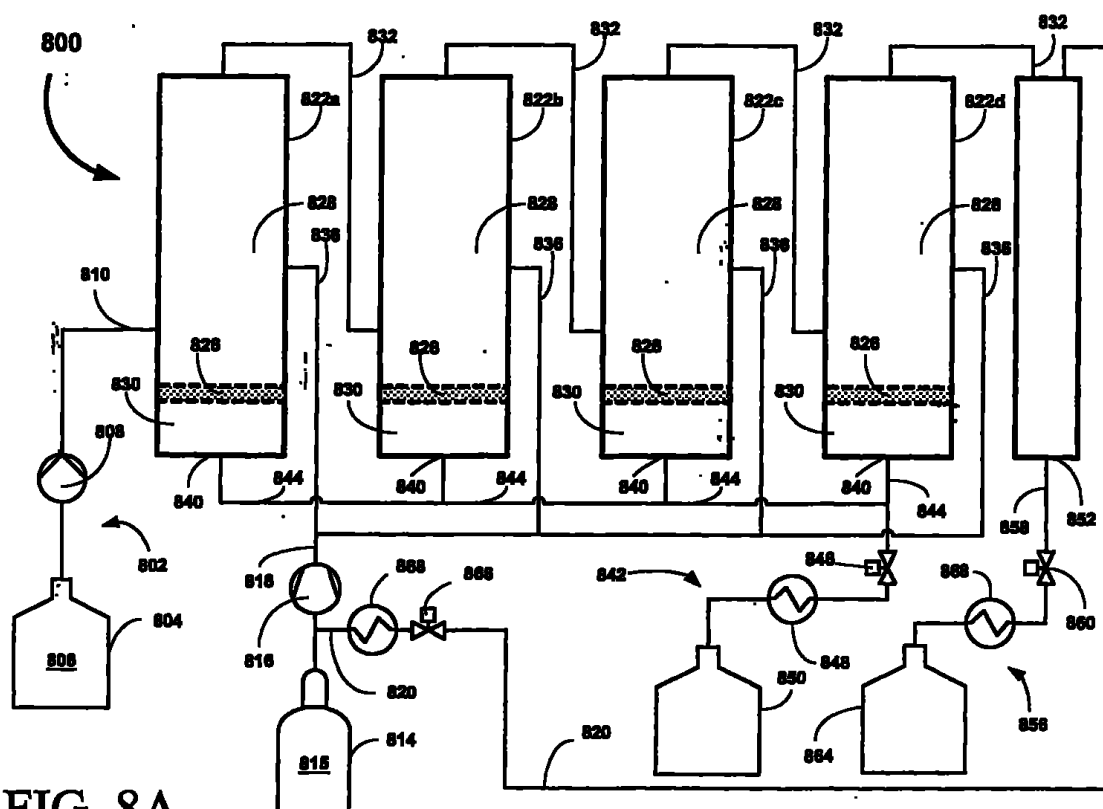


FIG. 8A

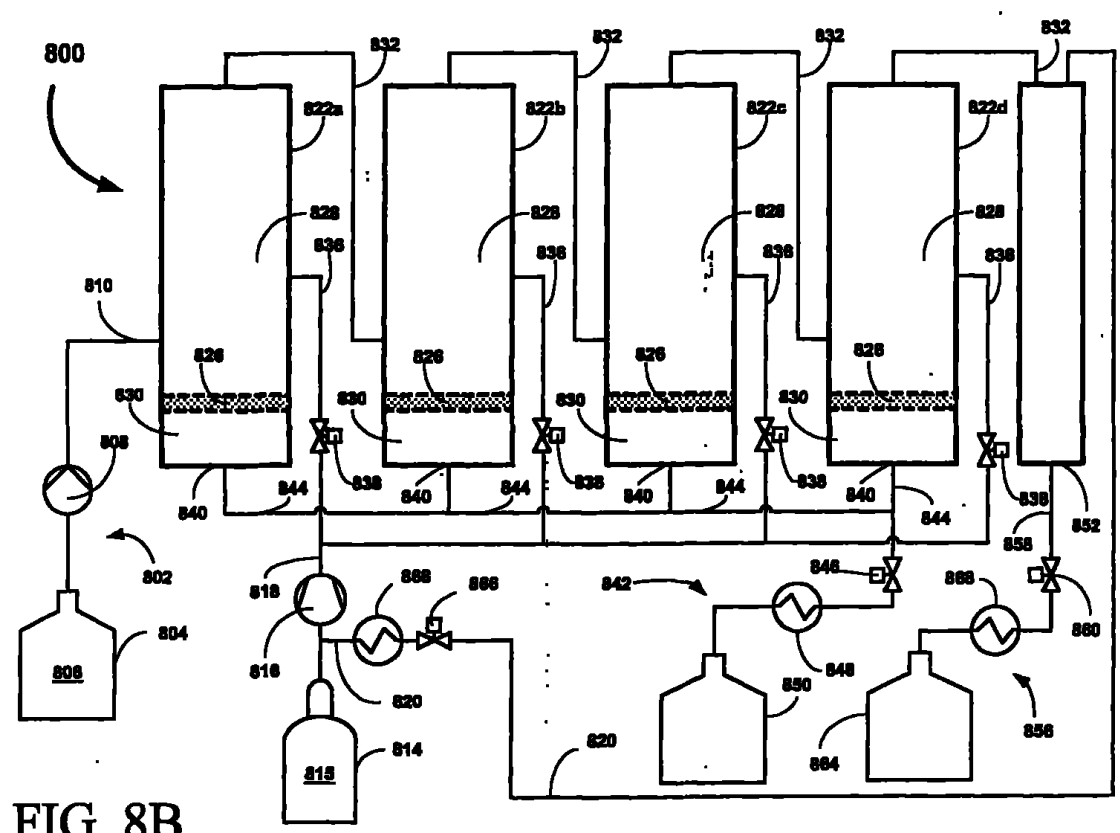


FIG. 8B

44
47**ESPECIFICACIONES DE LA PATENTE****TÍTULO:**

**LIMPIEZA DE MATERIALES QUE CONTIENEN HIDROCARBUROS CON
SOLVENTES CRÍTICOS Y SUPERCRÍTICOS**

SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud de patente reivindica prioridad provisional con respecto a la Solicitud Provisional de los Estados Unidos Serie No. 60/265.825 presentada el 1 de febrero de 2000.

ANTECEDENTES DEL INVENTO**1. Campo del Invento**

[0001] El presente invento se relaciona con un método eficiente y efectivo desde el punto de vista de costos para tratar materiales que contienen hidrocarburos para remover sólidos, agua, azufre y/u otros contaminantes.

[0002] Más particularmente, el presente invento se relaciona con un método para limpiar materiales que contienen hidrocarburos incluyendo materiales que contienen aceite, tales como fluidos de los pozos, fluidos de perforación,

María del Pilar Iglesias
TRANSCINA I
EMPRESA OFICIAL
Buenos Aires, 12 de Noviembre

45
48

aceites usados, suelos contaminados con aceite, o similares, bajo condiciones casi críticas, críticas y/o supercríticas para producir un residuo sólido limpio, un residuo de hidrocarburo y un residuo acuoso, en donde el residuo de hidrocarburo se puede reutilizar, el residuo sólido está sustancialmente libre de hidrocarburos y de contaminantes que se pueden extraer acuosamente, y el residuo acuoso se puede limpiar posteriormente para producir un residuo de agua purificada.

2. Descripción de la Técnica Relacionada

[0003] Los procesos de extracción crítica y supercrítica ya se han conocido desde hace algún tiempo. La extracción supercrítica se ha utilizado para limpiar aceite y para desazufar el carbón, pero la técnica no se ha utilizado para limpiar fluidos de perforación de manera que el corte esté sustancialmente libre de residuo de hidrocarburo y/o de contaminantes solubles acuosamente.

[0004] Por consiguiente, existe la necesidad en la técnica de un método para limpiar fluidos de perforación y la concentración de sólidos derivada de los mismos generalmente a través de centrifugación para obtener un material sólido purificado sustancialmente libre de residuos de hidrocarburo,

así como de químicos del campo de perforación y/o de contaminantes solubles en agua.

RESUMEN DEL INVENTO

[0005] El presente invento proporciona un residuo sólido sustancialmente libre de componentes orgánicos y/o no orgánicos solubles en agua, en donde el residuo sólido se obtiene de la extracción crítica y/o supercrítica de un material que incluye los componentes sólidos, orgánicos y/o no orgánicos solubles en agua, con una composición de limpieza que comprende CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos.

[0006] El presente invento proporciona un residuo líquido insoluble en agua sustancialmente libre de sólidos y/o de componentes no orgánicos solubles en agua, en donde el residuo líquido se obtiene de la extracción crítica y/o supercrítica de un material que incluye los componentes sólidos, orgánicos y no orgánicos solubles en agua, con una composición de limpieza que incluye CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos.

5-547

[0007] El presente invento proporciona un residuo de hidrocarburo sustancialmente libre de sólidos y/o de componentes solubles en agua que incluye componentes orgánicos e inorgánicos solubles en agua o mezclas de los mismos, en donde el residuo líquido de hidrocarburo se obtiene de la extracción crítica y/o supercrítica de un material que incluye los componentes sólidos, orgánicos y/o no orgánicos solubles en agua, con una composición de limpieza que comprende CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos.

[0008] El presente invento proporciona un método para limpiar un material sólido que incluye contactar la mezcla con una composición de limpieza que incluye CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos bajo condiciones de temperatura y presión suficientes para mantener la composición de limpieza en su punto crítico, o cercano a éste o por encima del mismo, por un tiempo suficiente para lograr el grado deseado de limpieza del material sólido.

[0009] El presente invento proporciona un método para limpiar una mezcla que incluye contactar la mezcla con una

composición de limpieza que incluye CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos bajo condiciones de temperatura y de presión suficientes para mantener la composición de limpieza en su punto crítico, o cercano a éste por encima del mismo, por un tiempo suficiente para lograr el grado deseado de separación de la mezcla.

[0010] El presente invento proporciona un método para limpiar una mezcla que incluye contactar la mezcla, incluyendo un componente sólido, un componente líquido insoluble en agua y agua con una composición de limpieza que incluye CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos bajo condiciones de temperatura y presión suficientes para mantener la composición de limpieza en su punto crítico, o cercano a éste o por encima del mismo, por un tiempo suficiente para lograr un grado deseado de separación de la mezcla en un residuo sólido, un residuo líquido insoluble en agua y un residuo líquido soluble en agua.

[0011] El presente invento proporciona un método para limpiar una mezcla que incluye contactar la mezcla, incluido un componente sólido, un componente líquido insoluble en agua y

agua con una composición de limpieza que incluye CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos bajo condiciones de temperatura y de presión suficientes para mantener la composición de limpieza en su punto crítico, o cercano a éste o por encima del mismo, por un tiempo suficiente para lograr un grado deseado de separación de la mezcla en un residuo sólido, un residuo líquido insoluble en agua y/o un residuo líquido soluble en agua, en donde el residuo sólido está sustancialmente libre de componentes orgánicos solubles acuosamente, el residuo líquido insoluble en agua está sustancialmente libre de sólidos, agua o componentes solubles en agua, y el residuo líquido soluble en agua está sustancialmente libre de sólidos y de componentes líquidos insolubles en agua.

[0012] El presente invento proporciona un método para limpiar una mezcla que contiene sólidos orgánicos tales como hidrocarburos, inorgánicos tales como complejos metálicos, y/o agua, que incluye contactar la mezcla con una composición de limpieza que incluye CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos bajo condiciones de temperatura y de presión suficientes para mantener la composición en un

estado supercrítico durante un tiempo suficiente para lograr el grado deseado de separación de los componentes.

[0013] El presente invento proporciona un método para limpiar fluidos de perforación, suelo contaminado con aceite, material del pozo petrolero, o similares, incluyendo el contacto de un fluido de perforación con una composición de limpieza que incluye CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos bajo condiciones casi críticas, críticas o supercríticas.

[0014] El presente invento proporciona un método para limpiar aceites de motor usados, incluyendo contactar un aceite de motor usado con una composición de limpieza que incluye CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos bajo condiciones casi críticas, críticas o supercríticas para producir un aceite de motor reutilizable. Preferiblemente, el aceite de motor reutilizable tiene un color sustancialmente transparente y tiene la característica del aceite de motor antes de la adición de uno o más aditivos, especialmente aditivos polares y/o solubles en agua. El aceite de motor reutilizable por lo general también tiene un contenido

51

[0015] El presente invento proporciona un método para desazufar un combustible de hidrocarburo, tal como fuel oil, gasolina, combustible diesel, combustible de jet o combustibles similares de hidrocarburos, que incluye contactar un combustible de hidrocarburo con una composición que incluye CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores o mezclas o combinaciones de los mismos bajo condiciones casi críticas, críticas o supercríticas, para producir un combustible de hidrocarburo que tenga un contenido de azufre inferior al contenido de azufre del combustible de hidrocarburo antes de la limpieza.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0016] El invento se puede entender mejor haciendo referencia a la siguiente descripción detallada junto con los dibujos ilustrativos anexos en donde los elementos iguales tienen la misma numeración:

[0017] La Figura 1 ilustra un diagrama esquemático de una incorporación preferida de un aparato tipo lote para llevar a cabo el proceso de este invento;

52

[0018] La Figura 2 ilustra un diagrama de fase para el dióxido de carbono;

[0019] La Figura 3 ilustra un gráfico que muestra la relación de entalpía versus la presión para el dióxido de carbono;

[0020] La Figura 4 ilustra un diagrama esquemático de una incorporación preferida de un aparato de semi-lote para llevar a cabo el proceso de este invento;

[0021] La Figura 5 ilustra un diagrama esquemático de una incorporación preferida de un aparato continuo para llevar a cabo el proceso de este invento;

[0022] La Figura 6 ilustra un diagrama esquemático de otra incorporación preferida de un aparato continuo para llevar a cabo el proceso de este invento;

[0023] Las Figuras 7A y B ilustran un diagrama esquemático de dos incorporaciones preferidas de un aparato continuo para limpiar un sólido contaminado, incluyendo fluidos de perforación, suelos que contienen aceite o similares de este invento, en donde la unidad de extracción se muestra en corte transversal; y

[0024] Las Figuras 8A y B ilustran un diagrama esquemático de dos incorporaciones preferidas de un aparato continuo de

53

varias etapas de este invento para limpiar y/o desazufrar hidrocarburos usados, incluyendo aceites de motor usados, o limpiar y/o desazufrar combustible de hidrocarburos, incluyendo gasolina, fuel oil, combustible diesel, combustible jet o similares.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

[0025] Los inventores han encontrado que un proceso eficiente y efectivo desde el punto de vista de costos para limpiar materiales sólidos y/o mezclas que contengan materiales sólidos se puede desarrollar utilizando una composición de limpieza en un punto crítico, o cerca al punto crítico, o por encima del mismo. Los procesos de este invento pueden producir un residuo sólido sustancialmente libre de hidrocarburos, contaminantes solubles en agua y/u otros contaminantes, un residuo líquido insoluble en agua sustancialmente libre de sólidos, contaminantes solubles en agua y/u otros contaminantes, y un residuo acuoso sustancialmente libre de sólidos y de contaminantes líquidos insolubles en agua.

[0026] El presente invento se relaciona ampliamente con un proceso para limpiar sólidos, dispersiones, mezclas aguadas, y/o líquidos bajo extracción casi crítica de un fluido, o

extracción crítica o supercrítica, en donde el fluido de extracción incluye Xe, NH₃, un aromático inferior incluido el benceno y el tolueno, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores incluyendo metanol, etanol, propanol e isopropanol, alcanos inferiores incluyendo metano, etano, propano, butano, pentano y hexano, éter de petróleo, alquenos inferiores incluyendo etileno y propileno o mezclas o combinaciones de los mismos.

[0027] El proceso está idealmente adecuado para limpiar fluidos de perforación, residuos del reactor, suelos contaminados con aceite, aceite contaminado con agua, aceite usado, combustibles de hidrocarburos tales como combustible diesel, combustible jet y otros combustibles de hidrocarburos similares, extracción de aceites de arena impregnada de brea o similares, residuos de tanqueros, residuos de refinería, residuos de pozos, flujos de desechos de la refinería, flujos de residuos de la refinería, o similares. El residuo del pozo incluye cualquier material que comprenda aceite o materiales sólidos, tales como tierra, mugre o similares. El residuo del pozo está generalmente asociado con la refinación y/o separación y/o procesamiento de los flujos de petróleo crudo. El presente invento también se puede utilizar para extraer un material hidrocarburo de desechos de pintura, desechos de

55

polímero o cualquier otro desecho de procesamiento químico o flujo de desechos que contenga materiales de hidrocarburo, materiales sólidos, agua y/u otros componentes que se puedan llevar a una extracción casi crítica, crítica y/o supercrítica.

[0028] El proceso origina hidrocarburos purificados, sólidos purificados y/o agua purificada. Sin embargo, la extracción casi crítica, crítica y/o supercrítica generalmente está combinada con otro proceso de purificación del agua en la cadena de más abajo para producir agua purificada.

[0029] Los fluidos de perforación son composiciones complejas que son el subproducto de las operaciones de perforación de pozos petroleros. Estos fluidos pueden incluir sólidos de las operaciones de perforación, lodos u otros aditivos o compuestos utilizados en dichas operaciones, grasas, compuestos antiadherentes, hidrocarburos de formaciones que contienen hidrocarburo, agua, metales pesados, composiciones de fracturación, propagadores u otros ingredientes y mezclas y combinaciones de los mismos. Los fluidos de perforación pueden estar en forma de una mezcla de líquidos y sólidos, o de dispersiones, suspensiones, emulsiones o cualquier otra mezcla líquida de sólidos y líquidos.

56

[0030] Los sólidos de los fluidos de perforación son los sólidos obtenidos de una separación inicial de sólidos de los componentes líquidos de una mezcla de fluido de perforación. Los sólidos por lo general se obtienen a través de la centrifugación de los fluidos de perforación, tal como bien se conoce en la técnica. Los sólidos generalmente tienen la apariencia de un material similar a la brea, pero pueden ser de cualquier material sólido obtenido de un proceso que remueva la mayoría del material líquido de los fluidos de perforación.

[0031] El proceso también está idealmente adecuado para limpiar combustibles que contienen hidrocarburos, tales como combustible diesel, combustible jet, aceite para calentar hogares u otros combustibles de hidrocarburos similares, o inclusive gasolina. El proceso origina combustibles purificados que contienen hidrocarburos que tienen contenidos reducidos de azufre y un residuo que contiene azufre. El combustible que se va a tratar se contacta con un solvente de tratamiento o una composición bajo condiciones casi críticas, críticas y/o supercríticas de temperatura y de presión. La temperatura del tratamiento por lo general está entre 100° y alrededor de 400°C.

57

[0032] El proceso también es idealmente idóneo para limpiar aceites de motor usados con el objeto de producir un aceite de motor reutilizable. Como el proceso de limpieza remueve material que se considera polar, casi todos los aditivos polares se pueden remover durante el sistema de extracción. Por consiguiente, en un producto preferido de aceite reutilizable de este invento, se añaden aditivos o paquetes de aditivos al aceite limpiado. Estos aditivos pueden incluir cualquier aditivo que actualmente se le añada a los aceites de motor para mejorar sus propiedades detergentes u otras propiedades.

[0033] Un fluido de extracción adecuado incluye, sin limitación, Xe, NH₃, aromático inferior tal como benceno, tolueno o xileno, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, propanol o isopropanol, alcanos inferiores tales como metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, o éter de petróleo; alquenos inferiores tales como etileno o propileno; o mezclas o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el fluido de extracción incluye dióxido de carbono, agua, alcanos inferiores, alcoholes inferiores, o mezclas o combinaciones de los mismos. Particularmente, el fluido de extracción comprende una parte principal de CO₂ y una parte menor de un

fluido secundario seleccionado de entre los grupos que consisten de Xe, NH₃, aromáticos inferiores, óxido nitroso, agua, CO, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores y mezclas o combinaciones de los mismos, en donde una parte principal significa más de 50 mol% de dióxido de carbono, preferiblemente más de 70 mol% de dióxido de carbono, particularmente más de 90 mol% de dióxido de carbono, y especialmente más de 95mol% de dióxido de carbono. Más particularmente, el fluido de extracción es exclusivamente dióxido de carbono.

[0034] A continuación se encuentra una tabulación de las condiciones críticas para los diversos fluidos supercríticos:

Fluido	Temperatura Crítica T _c (°K)	Presión Crítica P _c (MPa)	Volumen Crítico V _c (cm ³ /mol)
Dióxido de carbono	304.14	7.375	94
Agua	647.14	22.06	56
Etano	305.32	4.872	145.5
Eteno	282.34	5.041	131
Propano	369.83	4.248	200
Xenon	289.73	5.84	118
Amoniaco	405.5	11.35	75
Óxido nitroso	309.57	7.255	97
Fluoroformo	299.3	4.858	133
Metanol	190.56	4.599	98.60
Isopropanol	508.3	4.764	2.22
Tolueno	591.75	4.108	316

[0035] Para los propósitos de este invento, el término sustancialmente libre significa que el componente limpio incluye menos del o igual al 5% por peso de cualquier

contaminante dado, o una cifra igual a, o de alrededor de 2.5% por peso de cualquier contaminante dado, particularmente menos de o igual a alrededor de 2% por peso de cualquier contaminante dado, y especialmente menos de 1% por peso o igual, de cualquier contaminante.

[0036] El material que se va a tratar se pone en contacto con el solvente del tratamiento bajo condiciones supercríticas de temperatura y presión. El término "supercríticas", "estado supercrítico", "condiciones supercríticas" o "condiciones supercríticas de temperatura y presión" se refiere a una temperatura por encima de la temperatura crítica (T_c) del solvente que se está utilizando, y una presión por encima de la presión crítica (P_c) del solvente que se está utilizando. La temperatura de tratamiento por lo general está entre 470° y 630°K . Todas las temperaturas en este documento se darán en grados Kelvin ($^\circ\text{K}$) o en grados Celsius ($^\circ\text{C}$) a menos que se enuncie algo diferente. El tratamiento de acuerdo con este invento se lleva a cabo a una temperatura reducida (T_r) entre 1.0 y alrededor de 1.4, preferiblemente entre alrededor de 1.05 y alrededor de 1.3, y a una presión reducida (p_r) de 1.0 a alrededor de 2.0, preferiblemente entre alrededor de 1.05 y alrededor de 1.5. El término "crítico", "estado crítico", "condiciones críticas" o "condiciones críticas de temperatura

y presión" se refiere a un solvente, a su temperatura crítica, T_c , y a su presión crítica, P_c . El término "casi crítico", "estado casi crítico", "condiciones casi críticas" o "condiciones casi críticas de temperatura y presión" se refiere a un solvente cuando mucho a alrededor de 10°C por debajo de su temperatura crítica, T_c , y cuando mucho alrededor de 10 psi por debajo de su presión crítica, P_c , y preferiblemente, cuando mucho a alrededor de 5°C por debajo de su temperatura crítica, T_c , y cuando mucho a alrededor de 5 psi por debajo de su presión crítica, P_c .

[0037] La relación del solvente con respecto al material que se va a tratar para el tratamiento de acuerdo con este invento puede fluctuar entre alrededor de 0.2 y alrededor de 3 kilogramos de solvente por kilogramo de material a ser tratado (Kg/Kg) preferiblemente entre 0.3 y 1.0 Kg/Kg. Realmente, la relación del solvente con respecto al material que se va a tratar es un número no dimensionable, puesto que tanto la cantidad de solvente como la cantidad del material que se va a tratar se expresan sobre la base de peso.

[0038] El presente invento puede hacer posible la utilización de una relación del solvente con respecto al material que se va a tratar, muy inferior a la utilizada en los procesos de

la técnica anterior, dentro del extremo inferior del rango de la relación del solvente: material que se va a tratar. Sin embargo, el proceso de este invento se puede operar a cualquier relación para lograr un resultado deseado.

[0039] La tasa de flujo del solvente por lo general está entre alrededor de 0.2 y 3 kilogramos por hora de solvente por kilogramo de material que se va a tratar por hora (v.g. 0.2 a 3kg/kg-hr). Preferiblemente la tasa de flujo del solvente es de alrededor de 0.5 kg/kg-hr. El tiempo del tratamiento puede fluctuar entre alrededor de 0.5 y alrededor de 2 horas, y preferiblemente es de alrededor de 1 hora.

[0040] El material que se va a tratar se puede tratar bien sea en una sola etapa o en una pluralidad de etapas (v.g. en dos o más etapas). En las extracciones o tratamientos de una sola etapa, la composición del solvente de tratamiento permanece uniforme durante la totalidad del curso del tratamiento, y puede ser de cualquiera de los solventes arriba descritos, pero preferiblemente es dióxido de carbono sólo o en combinación con agua, un alcohol inferior o un hidrocarburo inferior. En las extracciones o tratamientos de varias etapas, la composición del solvente del tratamiento puede ser igual o diferente de una etapa a otra. Para algunas

aplicaciones que utilizan tratamiento de varias etapas, la temperatura crítica del solvente de tratamiento utilizada en cada etapa aumenta progresivamente. Por consiguiente, el solvente de la primera etapa puede ser un dióxido de carbono; luego una mezcla de dióxido de carbono y agua o de dióxido de carbono y metanol; el solvente para la siguiente etapa puede ser, por ejemplo, una mezcla de metanol y agua sin dióxido de carbono, y así sucesivamente. En casos extremos, el material que se va a tratar se puede poner en contacto consecutivamente con cada uno de los fluidos del tratamiento, v.g. primero con el dióxido de carbono, luego con el metanol, y finalmente con el agua, cada uno de ellos puro o en forma sustancialmente pura. Cuando quiera que la composición del solvente se varíe durante el curso del tratamiento, la composición general del solvente (basándose en las cantidades totales de cada fluido de tratamiento utilizado sobre la totalidad del curso de tratamiento) es como se enuncia arriba, v.g. la fracción del mol del dióxido de carbono está entre 0 y 0.5 (preferiblemente 0.05 a 0.25), la fracción del mol de metanol está entre 0.20 y 0.70 (preferiblemente 0.30 a 0.50), y la fracción del mol del agua está entre 0.20 y 0.70 (preferiblemente 0.25 a 0.65).

[0041] En muchos de los procesos preferidos de este invento, el dióxido de carbono solo es el fluido de extracción preferido. Por consiguiente, en aplicaciones de varias etapas, solamente la cantidad de dióxido de carbono que se está suministrando a cada etapa puede variar. Nuevamente, el dióxido de carbono suministrado en la primera etapa progresa con el material que se va a tratar en la siguiente etapa. Por consiguiente, a medida que se suministra dióxido de carbono adicional, cambia la relación del dióxido de carbono con respecto al material que se va a tratar. Además, cada etapa se puede operar a una temperatura y/o presión diferentes para lograr un producto final deseado.

[0042] Para materiales tipo sólido se puede utilizar un lecho fijo, un reactor de lecho en movimiento u otros reactores similares. Estos sistemas de reactor se describen en más detalle a continuación. Cuando el material que se va a tratar es un fluido (mezcla aguada, líquido, dispersión, suspensión, mezcla o similares) se puede utilizar, a temperatura del tratamiento, un reactor de agitación convencional u otro sistema tipo lote, semi-lote o de reacción continua. Para materiales que incluyen una gran cantidad de sólidos tales como fluidos de perforación, un sistema continuo preferido incluye un tubo dentro de un tubo dentro de un reactor tipo

tubo descrito con más detalle en la revelación que se asocia con la Figura 8. Para materiales tales como aceite de motor usado, que generalmente no incluyen una gran cantidad de sólidos, un sistema preferido incluye una serie de unidades de extracción descritas en más detalle en la revelación asociada con la Figura 9. Este mismo tipo de sistemas de varias etapas es idealmente idóneo para reducir el contenido de azufre de los combustibles basados en hidrocarburos.

[0043] Este invento se describirá e ilustrará con más detalle, haciendo referencia a los dibujos que representan las incorporaciones preferidas de los sistemas para llevar a cabo los procesos de este invento, v.g. los procesos diseñados para convertir fluidos de perforación y los sólidos de los mismos en un residuo sólido limpio, un residuo no acuoso y un residuo acuoso.

Sistema y Operación del Sistema

[0044] Haciendo referencia ahora a la Figura 1, una incorporación preferida de un sistema de extracción (100) para ser utilizado por lo general en el presente invento se muestra para incluir una fuente de un solvente supercrítico (102), en este caso dióxido de carbono. La fuente (102) está conectada a un vidrio de visualización (104) y a un filtro

65

(106) a través de un tubo (108). El tubo (108) también está conectado a una válvula de alivio del disco de ruptura (110) para propósitos de seguridad. El filtro (104) está conectado a una bomba (112) que tiene un regulador de contrapresión (114) a través del tubo (108). La bomba (112) está conectada a una entrada superior (116) de una celda de extracción (118) a través del tubo (108) que incluye un medidor de presión (120), una válvula de control de suministro (122) y una segunda válvula de alivio del disco de ruptura (124). La celda (118) incluye una entrada inferior (126) y un sensor (128). La entrada superior (116) también está conectada a una válvula de salida superior (130) a través del tubo (108); la entrada inferior (124) está conectada a una válvula de salida inferior (132) y a una válvula de control de sangrado (134), que a su turno está conectada a una válvula de sangrado (136). Las válvulas de control de salida de arriba y de abajo (130 y 132) están conectadas a un vaso separador (138) a través de un control separador (140) y un intercambiador de calor (142) incluyendo un segundo medidor de presión (144) y una válvula de sangrado (146). El separador (138) incluye un sensor (148), una salida de dióxido de carbono (150) y una salida de material limpio (152) que tiene una válvula de control (154) que se pueda conectar al contenedor de un

material limpiado (que no se muestra). La salida del dióxido de carbono (150) se conecta a una línea de ventilación del dióxido de carbono utilizado (156) que incluye un regulador de contrapresión (158), dos filtros (160), un regulador de flujo (162) y una línea de desfogue (164), que puede ser una línea de reciclaje mediante la conexión de la línea a la bomba (112). La totalidad del sistema es factible de controlar por computador utilizando sistemas de control de computación estándar, al igual que todos los demás sistemas aquí descritos.

[0045] El sistema (100) opera cargando la celda (118) con el material que se va a tratar. Una vez que la celda (118) está cargada, las válvulas (130, 132, 134 y 136) se cierran y las válvula (122) se abre para permitir que el dióxido de carbono se bombee hacia la celda cargada (118) a través de la bomba (112) hasta que se logre un estado supercrítico, tal como lo indica el sensor (128). Después de que se ha permitido que la extracción corra por un período de tiempo especificado, la válvula (122) se cierra y la bomba (112) por lo general se apaga. Una vez que la válvula (112) está cerrada, las válvulas (130 y 132) se abren, permitiendo que el contenido de la celda (118) fluya a través de la válvula (140), lo que reduce la presión del contenido transferido, y que el

intercambiador de calor (140) caliente el contenido después de la reducción de presión y lo lleve al separador (138), a través de una entrada (139). En el separador (138), el dióxido de carbono ahora gaseoso se saca del separador (138) a través de la salida (150) por la línea de ventilación (156) y a través del equipo asociado, bien sea para ser desfogado al aire o para reciclarse. El material limpiado sale del separador (138) por la salida (152) controlada por la válvula de control (154).

[0046] El sistema que se muestra en la Figura 1 constituye una incorporación preferida de un sistema de extracción pero es simplemente un ejemplo ilustrativo de un sistema para tratar mezclas que contienen sólidos, hidrocarburos y agua. Tanto la tubería como los accesorios, junto con la instrumentación se pueden configurar en diversas formas para obtener el mismo resultado.

[0047] En una operación tipo lote, una muestra se coloca en una celda. La celda luego se sella y se bombea el solvente hacia la misma bajo condiciones de temperatura y de presión suficientes para mantener el solvente en su punto crítico o cerca del mismo o por encima de él, o a condiciones casi críticas, críticas y supercríticas. En una operación

continúa, el solvente y el material que se va a separar se suministrarían continuamente a una celda de extracción y continuamente se removerían de la misma los residuos que contengan líquidos y sólidos.

En ambos casos, después de poner en contacto el solvente con la muestra, se permite que la fase líquida se separe en una fase orgánica y una fase acuosa que luego pueda separarse mediante medios convencionales tales como decantación, separación, destilación, o similares. Los sólidos se remueven bien sea cuando la celda está abierta o se recopilan continuamente para tratamiento posterior a la extracción.

[0048] En los ejemplos que siguen se utilizó un sistema de extracción por lote, tal como se muestra en la Figura 1. Las muestras de los cortes se colocaron en la cámara y la cámara o celda se selló luego. El Dióxido de Carbono de un cilindro comercial estándar se alimentó al lado de succión de la bomba. La bomba fue luego encendida y la presión del CO₂ se incrementó hasta que llegó al punto crítico. El punto crítico del CO₂ es una función de la temperatura y la presión, tal como lo es el punto crítico para cualquier otro sistema de solventes. Para el CO₂ esta dependencia se muestra en la Figura 2. La Figura 2 es un diagrama de fase estándar (200)

69

por lo general para CO₂ y allí se muestra que se incluye una región de vapor (202), una región líquida (204), una región sólida (206) y el punto crítico (208). Haciendo ahora referencia a la Figura 3, por lo general se muestra un diagrama de entalpía-presión CO₂. El fluido supercrítico, CO₂, se alimenta al recipiente extractor, momento en el cual el fluido supercrítico se esparce a través de los sólidos y remueve el aceite o hidrocarburos u otros componentes supercríticos solubles de CO₂, que contaminan el sólido en la solución. Los contaminantes pueden ser minerales, hidrocarburos (naturales o sintéticos). En el caso del fluido de perforación, los contaminantes también incluirán aditivos para estabilizar los fluidos de los pozos de perforación, incluyendo, sin limitación, Polialfaolefinas, Acetales, Olefinas Isomerizadas, Olefinas Alfalineales, Alquibencenos Lineales, lodos de perforación o mezclas o combinaciones de los mismos, o similares.

[0049] Del recipiente del reactor el fluido supercrítico soluto cargado pasa a través de una válvula medidora calentada donde se despresuriza y ocurre la separación, depositando el aceite extraído y los aditivos en un recipiente de separación. El fluido supercrítico (que ahora está en la fase gaseosa) se desfoga para que respire a través

70

de un medidor de flujo y un totalizador. En una operación de total escala comercial, el gas de Dióxido de Carbono u otra composición fluida se recopilaría y retroalimentaría al lado de la succión de la bomba (baja presión), creando así un sistema de bucle cerrado. Se pueden tomar muestras del medio extraído de la fase líquida para determinar el grado deseado de remoción de hidrocarburo. La cámara puede requerir calentamiento en determinadas circunstancias.

[0050] El sólido que no se tomó en solución por la fase supercrítica permanece en el recipiente de reacción para su remoción posterior. Después de la extracción supercrítica, el residuo sólido no solamente ha reducido los contaminantes, preferiblemente sustancialmente ningún contaminante soluble supercríticamente, pero es seco y estéril.

[0051] Haciendo referencia ahora a la Figura 4, se muestran otros sistemas preferidos (400) generalmente para realizar el método de extracción de este invento, en donde el solvente de extracción es una mezcla de dióxido de carbono, agua pura y metanol puro. El agua pura y el metanol puro están contenidos en forma líquida en reservorios de alimentación (402 y 404), respectivamente, que tienen válvulas de control de flujo de salida (406 y 408), respectivamente. El agua líquida y el

71

metanol líquido se introducen desde los reservorios (402 y 404), respectivamente, en la línea de alimentación líquida (410). La mezcla de agua/metanol se bombea a través de la línea de alimentación (410) por medio de una bomba de pistón reciprocante duplex de alta presión (412). Esta mezcla de agua/metanol fluye a una junta de mezcla en T (414).

[0052] El dióxido de carbono se almacena como un líquido bajo presión en un recipiente de presión (416), que puede ser un cilindro de gas convencional. El dióxido de carbono se retira como gas o vapor del recipiente (416) hacia una línea de gas (418). El flujo de dióxido de carbono del recipiente (416) es controlado por un regulador de presión (420). La velocidad de alimentación del dióxido de carbono a través de la línea (418) hacia el extractor (422) está controlada por un controlador de flujo de masa (424) y por una válvula de control (426). El dióxido de carbono pasa luego a través de un supresor de pulsos (428) y de un precalentador de la alimentación (430) para garantizar un flujo uniforme de la corriente de dióxido de carbono hacia el compresor de gas (432). El dióxido de carbono se comprime luego en un compresor de gas (432) y el flujo de dióxido de carbono comprimido se estabiliza pasándolo a través de un estabilizador de flujo (434). La corriente de dióxido de

72

carbono fluye desde el estabilizador (434) hasta la junta de mezclado en T (414).

[0053] La corriente de dióxido de carbono se mezcla luego con la mezcla de metanol/agua en la junta de mezclado en T (414). La mezcla combinada se precaliente luego en un precalentador de alimentación (436) a una temperatura cercana a la temperatura deseada de reacción pero ligeramente inferior. La mezcla de solvente calentada se alimenta luego a través de la línea de alimentación de solvente (438) al extractor (422), que tiene un lecho fijo o estacionario (440) en el mismo. El lecho fijo (440) está diseñado para contener una cantidad de una composición que se someterá a extracción supercrítica, en donde la composición es bien sea sólidos de perforación provenientes de una centrífuga o fluidos de perforación directamente de un sitio del pozo.

[0054] El extractor (422) es de configuración tubular generalmente vertical -un reactor tubular verticalmente dispuesto que está circundado por una camisa de calentamiento (442) que tiene un calentador eléctrico (444) posicionado en el mismo. Una placa foraminífera (446) en el fondo (448) del extractor o reactor (422) soporta el lecho (440). El extractor (422) está dotado de un disco de ruptura (450) y de un medidor de presión (452). El extractor (422) también está

dotado con un sensor o indicador de temperatura (454), que indica la temperatura del lecho (440), y con un controlador de temperatura (456), que controla la corriente hacia el calentador eléctrico (444) en respuesta a una temperatura de reacción sensada por el indicador de temperatura (454).

[0055] Durante la extracción, el extractor se mantiene bajo condiciones de temperatura y presión suficientes para mantener el solvente en el punto crítico del mismo, o en un punto cercano por encima o por debajo del punto crítico - mantenido bajo condiciones casi críticas, críticas o supercríticas- a medida que pasa en dirección descendente hasta el lecho (440). El efluente sale del reactor (422) en una salida (458) y el efluente incluirá el solvente y algunos o todos los componentes solubles en el mismo (dependiendo del grado de limpieza o de tratamiento pretendido) del material que se va a tratar en el lecho (440), tales como compuestos orgánicos, inorgánicos u otros compuestos solubles en el solvente de la extracción bajo condiciones casi críticas, críticas o supercríticas. La tasa de remoción del solvente que sale se controla mediante una válvula de control (460), que puede ser una válvula de aguja. Los componentes normalmente líquidos del efluente, como por ejemplo el agua, el metanol, y los líquidos extraídos por el solvente se

condensan al pasar a través de un condensador tubular (462). El condensador (462) se enfría mediante cualquier medio adecuado tal como un baño de acetona en hielo seco (464). Los líquidos condensados se pueden remover periódicamente (v.g. al final de una corrida) del condensador (462) para análisis. Los gases no condensados, típicamente dióxido de carbono y normalmente hidrocarburos gaseosos se desfogan desde el condensador (462) a través de la línea de desfogue (466). Estos gases se pueden analizar cuando se desee y se puede recuperar el dióxido de carbono para reciclaje. Adicionalmente, los hidrocarburos volátiles se pueden recopilar para procesamiento posterior. El valor calorífico de los gases de desfogue en la línea (464) se puede recuperar, por ejemplo mediante combustión de la mezcla de gas, cuando el valor calorífico sea suficiente para justificarlo. Obviamente, si el sistema de reacción antedicho se corre utilizando solamente un componente solvente, entonces las líneas de alimentación del otro componente solvente simplemente se apagan o se les hace una desviación.

[0056] De acuerdo con una incorporación preferida de un proceso de este invento, se cargan los sólidos y/o los fluidos de perforación centrifugados al reactor (422) antes de iniciar una corrida. Se alimentan agua, metanol y dióxido

75

de carbono al reactor (422) en las proporciones deseadas, el cual puede correr con dióxido de carbono puro, metanol puro, agua pura o una mezcla o combinación de los mismos. Las respectivas tasas de alimentación son controladas por medio de válvulas (406 y 408) y del controlador del flujo de masa (424). La mezcla de alimentación del solvente se precalienta en un precalentador (436) a una temperatura apenas por debajo de la temperatura crítica de la composición del solvente. La mezcla del solvente se pasa hacia abajo a través del lecho (440) en el reactor (422), donde se opera bajo condiciones de temperatura y presión suficientes para mantener el solvente cercano a su punto crítico, o en el punto crítico o por encima del mismo -a condiciones casi críticas, críticas o supercríticas- por medio de calor externo suministrado por un calentador eléctrico (444). El efluente que sale del reactor (422) incluye el solvente y todos los componentes solubles del solvente quedándose el sólido en el lecho (440) para ser removido continuamente y condensado, tal como previamente se describió. Se permite una corrida para proceder bien sea por una longitud de tiempo predeterminada o por una longitud de tiempo determinada por cualquier otro parámetro, tal como un análisis de efluente instantáneo. Normalmente la composición del solvente, como por ejemplo las proporciones relativas de

76

agua, metanol y dióxido de carbono permanecerán constantes a lo largo de la corrida. Esta modalidad de operación se puede describir como semi-lote, puesto que los sólidos y/o los fluidos se cargan al extractor y los sólidos se descargan del mismo (422) antes y después de una corrida, respectivamente, de conformidad con los principios de operación por lotes, mientras que la mezcla del solvente se alimenta continuamente a lo largo de una corrida. Obviamente, la reacción se puede correr con alimentación no continua del solvente, la cual estaría bajo principios de operación puramente de lote.

[0057] La operación se semi-lote descrita en la Figura 4 se puede llevar a cabo en dos o más etapas, utilizando solventes de diferentes composiciones en cada etapa. El solvente utilizado en cada etapa puede ser Xe, NH₃, aromático inferior incluido el benceno y el tolueno, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores incluyendo metanol, etanol, propanol e isopropanol, alcanos inferiores incluyendo metano, etano, propano, butano, pentano y hexano, éter de petróleo, alquenos inferiores incluyendo etileno y propileno o mezclas o combinaciones de los mismos. Utilizando válvulas y controladores de flujo, un operador puede pasar un solvente de cualquier composición deseada hacia un extractor apropiado. Cuando se utiliza más de una etapa, la primera

77

etapa (la parte más temprana de la corrida) típicamente utiliza el solvente más volátil (como por ejemplo el solvente que tiene la menor temperatura crítica), y el solvente o las mezclas de solvente utilizadas en las etapas de operación posteriores típicamente tienen temperaturas críticas progresivamente mayores. Sin embargo, cada etapa puede utilizar la misma composición de solvente.

[0058] El presente invento también se puede operar bajo condiciones de operación continua utilizando sistemas de reactores tales como los que se ilustran en las Figuras 5 y 6. Haciendo referencia ahora a la Figura 5, se muestra un sistema continuo preferido (500) generalmente para realizar el método de extracción de este invento que incluye un recipiente de alta presión con agitación (502), que sirve para mezclar el material que se va a tratar, tal como los fluidos de perforación o los sólidos con el solvente. El material que se va a tratar y el solvente de extracción supercrítica se alimentan al recipiente (502) a través de la línea de alimentación (504) y de la línea de alimentación de solvente (506), respectivamente. El solvente que ingresa a través de la línea (506) es un solvente seleccionado de entre el grupo que consiste de Xe, NH₃, aromático inferior incluido benceno y tolueno, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O,

78

alcoholes inferiores incluido el metanol, el etanol, el propanol y el isopropanol, alcanos inferiores incluido el metano, el etano, el propano, el butano, el pentano y el hexano, el éter de petróleo, alquenos inferiores incluido el etileno y el propileno, o mezclas o combinaciones de los mismos. La pasta aguada resultante, dispersión o mezcla se bombea luego mediante una bomba de alta presión para pasta aguada (508) a través de un precalentador de alimentación (510), que sirve para calentar la mezcla a una temperatura apenas por debajo de la temperatura de extracción. La alimentación precalentada se admite luego a través de una válvula de bola (512) o de otro artefacto similar, en el extractor supercrítico (514) que es del diseño de reactor agitado, una extrusora de mezcla, u otros reactores de mezcla similares de alto cizallamiento. La mezcla que contiene los componentes extraídos no sólidos se pasa a través de una válvula de descarga (516) hacia un enfriador del producto (518). El producto enfriado se envía luego a un recipiente de separación (520) en el que el producto gaseoso de la extracción se separa de los sólidos limpiados y de los productos líquidos. El producto gaseoso bien sea se desfoga del sistema (500) a través de la válvula (522) o se separa para recuperar el dióxido de carbono, o se envía a un sistema

79

para recuperar los hidrocarburos o los combustibles equivalentes de los mismos. Los productos sólidos y líquidos se remueven a través de la línea de descarga con válvulas (524).

[0059] Haciendo referencia ahora a la Figura 6, se muestra otra configuración para un sistema de extracción generalmente supercrítico (600) para realizar el método de extracción de este invento, que incluye una tolva de almacenamiento (602) que contiene un material sólido que se va a tratar, tal como sólidos de perforación, en donde un nivel de sólidos en la tolva (602) se controla a través de un controlador-indicador del nivel de sólidos (604). Los sólidos se miden desde la tolva de almacenamiento (602) a través de un alimentador rotatorio de cierre de aire (606) o a través de una extrusora de tipo tornillo o de otro aparato similar en un extractor (608). Una mezcla de solvente se alimenta al extractor (608) a través de una línea de alimentación de solvente (610). Este solvente se selecciona entre el grupo que consiste de Xe, NH₃, aromático inferior incluido benceno y tolueno, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores incluyendo metanol, etanol, propanol e isopropanol, alcanos inferiores incluyendo metano, etano, propano, butano, pentano y el hexano, éter de petróleo, alquenos inferiores incluyendo

80

etileno y propileno o mezclas o combinaciones de los mismos, que se pueden formar, presurizar y precalentar a apenas por debajo de la temperatura crítica, tal como se describe con referencia a la Figura 5. El solvente se puede analizar para la conformación de la composición utilizando cromatografía de gas (612). El sistema que se muestra en la Figura 6 difiere del que aparece en la Figura 5 en que el sistema de la Figura 5 se puede operar solamente bajo condiciones de co-corriente, mientras que el sistema de la Figura 6 se puede operar bien sea bajo condiciones de contracorriente o de flujo de co-corriente. Una mezcla de los sólidos extraídos y limpiados descargados del extractor (608) se enfría en un enfriador de producto (614) antes de dejarla descargar a través de la válvula (616) hacia un recipiente que separa el producto (618). En este recipiente, los productos gaseosos de la extracción se separan de los sólidos limpiados y de los productos líquidos. El producto gaseoso luego se desfoga del sistema a través de la válvula (620). Los sólidos limpiados y los productos líquidos se descargan a través de una válvula (622) y se separan en la forma arriba descrita.

[0060] Haciendo referencia ahora a las Figura 7A y B se muestra una configuración preferida para un sistema de extracción generalmente supercrítica continua (700), para

81

llevar a cabo el método de extracción de este invento para materiales sólidos y/o una pasta aguada, donde se incluye un contenedor de entrada (702) que contiene un material sólido que se va a extraer (703) tal como fluidos de perforación.

[0061] Los sólidos se miden desde el contenedor (702) a través de un sistema de control/medición (704) en un extractor (706) a través de las líneas (707), en donde el sistema de control/medición (704) puede ser una bomba, un alimentador rotatorio de cierre de aire, una extrusora tipo tornillo, una válvula, u otro aparato de control/medición. Si el contenedor (702) está presurizado, el controlador (704) puede ser una válvula controlada a remoto, pero por lo general el controlador (704) es una bomba.

[0062] El extractor (706) comprende un tubo dentro de un tubo dentro de un extractor tipo tubo. El extractor (706) incluye una columna o tubo exterior (708a), una membrana semipermeable (710), una sección inferior (712a) y una sección superior (712b). La sección superior (712b) incluye un tubo medio invertido de extremo cerrado (708b) y un tubo interior (708c). El extractor (706) también incluye una entrada del material que se va a extraer (714) conectada a una de las líneas (707) del controlador (704a). La entrada

92

(714) pasa a través de la membrana (710) entregando el material que se va a extraer (703) hacia un interior (716) del tubo interno (708c) del contenedor (702). Las líneas interrumpidas con flechas indican la dirección del flujo del material en el extractor (706). El tubo interior (708c) se extiende hacia fuera para formar una primera brecha (718a) entre una parte superior (720) del tubo interior (708c) y una superficie interior (722) del extremo cerrado (724) del tubo medio (708b). El tubo medio (708b) se extiende hacia abajo para conformar una segunda brecha (718b) entre una parte superior (711) de la membrana (710) y una parte inferior (726) del tubo medio (708b). Mientras que una tercera brecha (718c) se forma entre una superficie exterior (728) del extremo cerrado (724) del tubo medio (708b) y una superficie interior (730) de una parte superior (732) de la columna (708a). La superficie interior (730) se muestra aquí como que incluye una sección ahusada (731) para mejorar el flujo de material que sale del extractor (706). Las brechas (718a, 718b y 718c) pueden tener la misma dimensión o pueden tener dimensiones diferentes y están diseñadas para proporcionar mezclado de cizallamiento del material que se va a extraer y del fluido de extracción, a medida que el flujo combinado

83

sigue su curso a través del extractor (706) a lo largo del trayecto indicado por las líneas interrumpidas y con flechas.

[0063] El extractor (706) también incluye entradas del fluido de extracción (734a, 734b y 734c) adaptadas para suministrar un fluido de extracción (736) proveniente del sistema de suministro del fluido de extracción (738) al extractor (706) a través de las líneas (735a-c). La entrada (734c) suministra una primera cantidad de fluido de extracción (736) al tubo interior (708c) en una posición (740) cercana a la parte superior (715) de la entrada (714) a través de la línea (735c). La entrada (734b) suministra una segunda cantidad de fluido de extracción (736) a través de la línea (735b) hacia el tubo medio (708b) en la posición (742). La posición (742) puede estar en cualquier localización deseada a lo largo del tubo medio (708b), pero preferiblemente está localizada cerca de la brecha (718b). La entrada (734a) suministra una tercera cantidad de fluido de extracción (736) a través de la línea (735a) hacia el tubo exterior (708a) en la posición (744). Aún cuando la posición (744) puede estar localizada en cualquier parte a lo largo de la columna (708a), preferiblemente se localiza cerca de la brecha (718b).

04

[0064] El sistema de suministro (738) incluye un tanque de almacenamiento de fluido de extracción (746), un compresor (748), un controlador de masa (750). El compresor (748) comprime el fluido de extracción (736) a una presión deseada, que preferiblemente es una presión que es suficiente para mantener el fluido de extracción en el extractor en o por encima del punto supercrítico para el fluido de extracción particular que se está utilizando. Dando una vistazo a la Figura 7A, el sistema (738) también incluye válvulas separadas (752a-c) para controlar la primera, segunda y tercera cantidad de fluido de extracción que fluye hacia el extractor (706) a través de las líneas (705a-c) y una cuarta válvula (752d) que controla la cantidad de fluido de extracción (736) suministrado a través de la línea (735d), a una válvula venturi descrita a continuación. Dando un vistazo a la Figura 7B, el sistema (738) incluye solamente una válvula sencilla (752) para controlar la cantidad de fluido de extracción que fluye hacia el extractor (706) a través de la línea (735a-c) y hacia la válvula venturi a través de la línea (735d). En ambas Figuras 7A y B, el sistema de suministro (738) también incluye una línea de reciclaje (754).

[0065] A medida que el material que se va a extraer (703) se está alimentando y mezclando con el fluido de extracción (736), cualquier agua y los materiales disueltos en el agua migran a través de la membrana (710) hacia la sección inferior (712a) y salen del extractor (706) a través de una línea (713) hacia un tanque de almacenamiento de fase acuosa (756) mediante una válvula de control (758a) y un intercambiador de calor (758b), en donde la válvula de control (758a) reduce la presión a presión ambiental.

[0066] Después de que el material que se va a extraer (703) se ha mezclado con las tres porciones del fluido de extracción (736) en el extractor (706), la mezcla combinada sale del extractor (706) a través de la línea de salida (760) que interconecta el extractor (706) con un primer separador (762). El separador (762) permite que los sólidos caigan a una sección del fondo (764a) del separador (762), mientras que los fluidos ocupan una sección superior (764b) del separador (762). El separador (762) también incluye una válvula venturi (766) conectada a una entrada del fluido de extracción (768) conectada a la línea de suministro (735d) del sistema de suministro de extracción (738). A medida que el fluido de extracción (736) se desplaza por la válvula venturi (766), los sólidos (770) son halados hacia la válvula

86

venturi (766) y salen del separador (762) hacia un sistema de recuperación de sólidos (772) a través de una salida de sólidos (771). El sistema de recuperación de sólidos incluye un recipiente de almacenamiento de sólidos (772a) conectado al separador (762) a través de las líneas (772b) que tienen una válvula de control reductora de presión (772c) y un intercambiador de calor (772d). El separador (762) también puede incluir una salida de derivación (769) para el fluido de extracción suministrado a la válvula venturi (766) a través de la entrada (768).

[0067] Los líquidos, aceite y el fluido de extracción del primer separador (762) se despachan a un segundo separador (774) a través de dos válvulas de control reductoras de presión (776a y b) y de dos intercambiadores de calor (778a y b) a través de las líneas (779). El segundo separador (774) incluye una línea de salida del líquido de hidrocarburo (780) conectada a un recipiente de almacenamiento de hidrocarburo (781) a través de la válvula de control (782). El segundo separador (774) también incluye sondas (784), que determinan el nivel del líquido (785) en el separador (774); y una salida del fluido de extracción (786) conectada a la línea de reciclaje del fluido de extracción (754). Adicionalmente, la salida de derivación del fluido de extracción (769) de la

87

válvula venturi (766) está dirigida mediante la línea (788) hacia una válvula de derivación (789) y una válvula reguladora (790) y combinada con los líquidos del primer separador (762) en el intercambiador de calor (778a).

[0068] El fluido de extracción preferido para utilización en el sistema de extracción (700) es dióxido de carbono puro, pero el fluido de extracción se puede seleccionar entre el grupo que consiste de Xe, NH₃, aromático inferior incluido benceno y tolueno, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores incluyendo metanol, etanol, propanol e isopropanol, alcanos inferiores incluyendo metano, etano, propano, butano, pentano y hexano, éter de petróleo, alquenos inferiores incluyendo etileno y propileno, o mezclas o combinaciones de los mismos, que se pueden formar, presurizar y precalentar a apenas por debajo de la temperatura crítica, tal como se describe con referencia a la Figura 5.

[0069] El aparato del presente invento se puede localizar en una parte remota del ciclo de perforación o se puede integrar en el complejo de perforación. Por consiguiente, una plataforma de perforación fuera de costa podría tener una unidad de extracción construida en el sistema de bombeo de los fluidos de perforación de manera que los sólidos y los

componentes acuosos puedan separarse de los componentes de los hidrocarburos, lo que incluiría los ingredientes de lodo que se podrían retroalimentar a la corriente del fluido pozo abajo.

[0070] Refiriéndonos ahora a la Figura 8, se muestra una configuración preferida de un sistema de extracción continua generalmente supercrítica (800) de este invento para limpiar y/o desazufar líquidos solamente con una cantidad menor de sólidos en los mismos, tal como la que se utiliza en aceites o combustibles de motor, que incluye un sistema de suministro del material que se va a tratar (802). El sistema de suministro del material que se va a tratar (802) incluye un reservorio para el material que se va a tratar (804) que contiene el material que se va a tratar (806), una bomba (808) y cualquier otro aparato para transferir un material líquido, y la línea de alimentación (810).

[0071] El sistema (800) también incluye un sistema de suministro del fluido de extracción (812). El sistema de suministro del fluido de extracción (812) incluye un reservorio del fluido de extracción (814) que contiene un fluido de extracción (815), un compresor (816), una línea de

09

alimentación del fluido de extracción (818) y una línea de reciclaje (820).

[0072] El sistema (800) es un sistema de limpieza/extracción de varias etapas que se muestra en la Figura 8 y que tiene cuatro extractores (822a-d) en serie y un separador (824). Cada extractor (822) incluye una membrana (826) que separa a cada extractor (822) en una sección superior (828) y una sección inferior (830). Las membranas (826) permiten que el agua y los componentes polares migren desde la sección superior (828) de cada extractor hacia la sección inferior de cada extractor. El primer extractor (822a) está conectado a la línea de alimentación del material que se va a tratar (810), mientras que los otros tres extractores (822b-d) incluyen una línea de despacho (832), que alimenta los extractores (822b-d) con el contenido de la sección superior (828) del extractor precedente (822a-c), como por ejemplo, el contenido de la sección superior (828) del extractor (822a) se alimenta al extractor (822b) a través de la línea de despacho (832) y así sucesivamente. Finalmente, el contenido de la sección superior (828) del extractor (822d) se despacha al separador (824) a través de la línea de alimentación del separador (834). Cada extractor (822) también incluye una línea de alimentación del extractor (836) conectada a la

línea de alimentación (818). Dando un vistazo a la Figura 8B, cada línea de alimentación (836) incluye una válvula de control de flujo separada (838), en donde las válvulas (838) permiten que la cantidad del fluido de extracción (815) que ingresa a cada extractor (822a-d) se controle separadamente de manera que la cantidad del fluido de extracción (815) que se está suministrando a cada extractor (822a-d) puede ser diferente. Cada extractor (822a-d) también incluye una salida de fase acuosa (840) conectada a un sistema de almacenamiento de desecho acuoso (842) a través de las líneas de desecho (844). El sistema de almacenamiento (842) incluye una válvula reductora de presión (846) y un intercambiador de calor (848) para reducir la presión a presión ambiental y permitir que la temperatura se caliente a temperatura ambiente, y un contenedor de almacenamiento del agua de desecho (850). El agua de desecho se puede despachar a unas instalaciones de tratamiento de agua para su procesamiento posterior.

[0073] El separador (824) incluye una salida de producto terminado (852) y una salida de fluido de extracción (854). La salida de producto terminado (852) está conectada a un sistema de almacenamiento de producto terminado (856) a través de una línea de producto terminado (858). El sistema de almacenamiento de producto terminado (856) incluye una

91

válvula reductora de presión (860) y un intercambiador de calor (862) para reducir la presión a presión ambiental y permitir que la temperatura se caliente a temperatura ambiente, y un contenedor de almacenamiento de producto terminado (864). La salida del fluido de extracción (854) está conectada a la línea de reciclaje (820) que pasa a través de la válvula reductora de presión (866) y un intercambiador de calor (868) para reducir la presión a temperatura ambiente y permitir que la temperatura se caliente a temperatura ambiente antes de mezclarse con el fluido de extracción fresco que va hacia el compresor (816).

[0074] Aún cuando cualquier fluido de extracción descrito en este invento se puede utilizar en los sistemas de las Figuras 7A y B y 8A y B, el sistema preferiblemente utiliza dióxido de carbono puro.

[0075] Además, si se utiliza dióxido de carbono en la composición del solvente de extracción, entonces cualesquiera de las instalaciones previamente descritas se pueden dotar con un separador de baja temperatura para separar el dióxido de carbono de la atmósfera. Adicionalmente, el aparato puede tener reciclaje dotado para recuperar el solvente de extracción para reciclaje.

92

RESULTADOS EXPERIMENTALES

[0076] El solvente de extracción supercrítica utilizado en los siguientes ejemplos fue Dióxido de Carbono de grado comercial estándar, de un cilindro corriente. El tipo de celda utilizada en los siguientes ejemplos fue una celda de acero inoxidable con visualización de 8 mL. El tipo de bomba utilizado en los siguientes ejemplos fue una bomba de desplazamiento positivo Milton Roy de 100ml/hora max. Las muestras utilizadas en los siguientes ejemplos fueron mezclas recibidas de Baker Hughes y eran cortes centrifugados de los fluidos de los pozos. En todos los ejemplos siguientes el porcentaje de remoción de aceite se estimó o se obtuvo por visualización solamente.

Ejemplo 1

[0077] Este ejemplo ilustra la limpieza de una muestra de sólidos impregnados de aceite obtenida después de que los fluidos del pozo se sometieron a centrifugación bajo condiciones supercríticas utilizando CO₂ a 3.500 psi.

[0078] La celda de extracción supercrítica y la tubería se limpiaron con acetona. 1 g de la muestra se colocó en la celda y ésta se volvió a ensamblar. La celda se colocó luego en un circuito de tubería supercrítica. La celda y la tubería

Q3

se limpiaron dos veces con Dióxido de Carbono corriente. La presión se aumentó luego a alrededor de 3.500 psi a temperatura ambiente. No se notó ningún cambio de color en la fase líquida. La presión se mantuvo en alrededor de 3.500 psi durante alrededor de 1 hora y 20 minutos. El total de aceite removido de la muestra fue de alrededor del 99%. El material sólido tuvo un ligero olor a hidrocarburo, pero era seco al tacto.

Ejemplo 2

[0079] Este ejemplo ilustra la limpieza de una muestra de sólidos impregnados con aceite obtenida después de que los fluidos del pozo se sometieron a centrifugación bajo condiciones supercríticas utilizando CO₂ a 1.000 psi y a 25°C.

[0080] La celda se limpió y se preparó según lo descrito en el Ejemplo 1. Después de la preparación, la presión se incrementó a alrededor de 1.000 psi a una temperatura de cerca de 25°C. La presión y la temperatura se mantuvieron por alrededor de 1 hora. Bajo estas condiciones sólo se logro una remoción parcial del aceite y la recuperación fue de alrededor del 60%.

Ejemplo 3

[0081] Este ejemplo ilustra la limpieza de una muestra de sólidos impregnados de aceite obtenida después de que los fluidos del pozo se sometieron a centrifugación bajo condiciones supercríticas utilizando CO₂ a 2.000 psi y a 27.8°C.

[0082] La celda se limpió y se preparó según lo descrito en el Ejemplo 1. Después de la preparación se aumentó la presión a alrededor de 2.000 psi a una temperatura de alrededor de 27.8°C. La presión y la temperatura se mantuvieron durante aproximadamente 20 minutos. Bajo estas condiciones sólo se logro una remoción parcial del aceite, siendo la recuperación de alrededor de 85%.

Ejemplo 4

[0083] Este ejemplo ilustra la limpieza de una muestra de sólidos impregnados de aceite obtenida después de que los fluidos del pozo se sometieron a centrifugación bajo condiciones supercríticas utilizando CO₂ a 2.500 psi y a 22.5°C.

[0084] La celda se limpió y se preparó según lo descrito en el Ejemplo 1. Después de la preparación se aumentó la presión a alrededor de 2.500 psi a una temperatura de alrededor de

22.5°C. La presión y la temperatura se mantuvieron durante aproximadamente 10 minutos. Bajo estas condiciones solo se logro una remoción parcial del aceite, siendo la recuperación de alrededor de 95%.

Ejemplo 5

[0085] Este ejemplo ilustra la limpieza de una muestra de sólidos impregnados de aceite obtenida después de que los fluidos del pozo se sometieron a centrifugación bajo condiciones supercríticas utilizando CO₂ a 3.500 psi y a 43°C.

[0086] La celda se limpió y se preparó según lo descrito en el Ejemplo 1. Después de la preparación se aumentó la presión a alrededor de 3.500 psi a una temperatura de alrededor de 43°C. La presión y la temperatura se mantuvieron durante aproximadamente 5 minutos. Bajo estas condiciones solo se logro una remoción parcial del aceite, siendo la recuperación de alrededor de 95%.

Ejemplo 6

[0087] Este ejemplo ilustra la limpieza de una muestra de sólidos impregnados de aceite obtenida después de que los fluidos del pozo se sometieron a centrifugación bajo

condiciones supercríticas utilizando CO₂ a 2.500 psi y a 43°C.

[0088] La celda se limpió y se preparó según lo descrito en el Ejemplo 1. Después de la preparación se aumentó la presión a alrededor de 2.500 psi a una temperatura de alrededor de 43°C. La presión y la temperatura se mantuvieron durante aproximadamente 5 minutos. Bajo estas condiciones solo se logro una remoción parcial del aceite, siendo la recuperación de alrededor de 95%.

Ejemplo 7

[0089] Este ejemplo ilustra la limpieza de una muestra de sólidos impregnados de aceite obtenida después de que los fluidos del pozo se sometieron a centrifugación bajo condiciones supercríticas utilizando CO₂ a 2.500 psi y a 23°C.

[0090] La celda se limpió y se preparó según lo descrito en el Ejemplo 1. Después de la preparación se aumentó la presión a alrededor de 2.500 psi a una temperatura de alrededor de 23°C. La presión y la temperatura se mantuvieron durante aproximadamente 5 minutos. Bajo estas condiciones solo se logro una remoción parcial del aceite, siendo la recuperación de alrededor de 97%.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la limpieza de una muestra de sólidos impregnados de aceite obtenida después de que los fluidos del pozo se sometieron a centrifugación bajo condiciones supercríticas utilizando CO₂ a 2.500 psi y a 23°C.

[0091] La celda se limpió y se preparó según lo descrito en el Ejemplo 1. Después de la preparación se aumentó la presión a alrededor de 2.500 psi a una temperatura de alrededor de 23°C. La presión y la temperatura se mantuvieron durante aproximadamente 2 minutos. Bajo estas condiciones solo se logro una remoción parcial del aceite, siendo la recuperación de alrededor de 80%.

Ejemplo 9

[0092] Este ejemplo ilustra un análisis de un aceite usado después de limpieza supercrítica utilizando el aparato de este invento y CO₂ como fluido de extracción.

[0093] La siguiente tabla enumera las propiedades del aceite tratado:

Prueba	Nombre Común	Unidades de Prueba	Resultados
ASTM D 482-95	Índice de viscosidad	% peso	0.365
ASTM D 93	Temperatura de inflamación por	°F	230+

98
100

	PMCC		
ASTM D 1296-99	Gravedad API a 60°F	°API	28.8
ASTM D 4077	Contenido de Agua	% vol	6.32
ASTM D 445	Viscosidad Cinemática a 100°F	cST	24.470
ASTM D 4294-98	Total Azufre	% peso	0.327

Ejemplo 10

[0094] Este ejemplo ilustra la comparación del aceite usado antes y después de la limpieza supercrítica utilizando el aparato de este invento y CO₂ como fluido de extracción.

[0095] La siguiente tabla enumera las propiedades del aceite antes del tratamiento:

Prueba	Nombre Común	Unidades de Prueba	Resultados
ASTM D 482-95	Contenido de Ceniza	% peso	0.365
ASTM D 93	Temperatura de inflamación por PMCC	°F	230+
ASTM D 1296-99	Gravedad API a 60°F	°API	28.8
ASTM D 4077	Contenido de Agua	% vol	6.32
ASTM D 445	Viscosidad Cinemática a 100°F	cST	24.470
ASTM D 4294-98	Total Azufre	% peso	0.327

[0096] La siguiente tabla ilustra las propiedades del aceite después del tratamiento:

Prueba	Nombre Común	Unidades de Prueba	Resultados
ASTM D 482-95	Contenido de Ceniza	% peso	0.005
ASTM D 93	Temperatura de inflamación por PMCC	°F	190
ASTM D 1298	Gravedad API a 60°F	°API	33.9

99

Prueba	Nombre Común	Unidades de Prueba	Resultados
ASTM D 4052	Gravedad API a 60°F	°API	33.9
ASTM D 4077	Contenido de Agua	% vol	0.08
ASTM D 445	Viscosidad Cinemática a 100°C	CSt	2.904
ASTM D 445	Viscosidad Cinemática a 100°F	CSt	11.62
ASTM D 445	Viscosidad Cinemática a 40°F		10.71
ASTM D 2887-97a - extendida	Destilación, 99% de Recuperación	°F	924
ASTM D 1500-98	Color	ASTM	L 2.0
ASTM D 2270-93	Índice de Viscosidad		124
ASTM D 4530-93	Residuo de carbono (micrométodo)		<0.1
ASTM D 4294-98	Total azufre	% peso	0.244
ASTM D 6762	Nitrógeno	mg/Kg	46.0
AAS por Digestión de Ácido	Hierro	ppm-peso	0.4
AAS por Digestión de Ácido	Níquel	ppm-peso	<0.1
AAS por Digestión de Ácido	Cobre	ppm-peso	0.2

Ejemplo 11

[0097 Este ejemplo ilustra la comparación del aceite usado antes y después de la limpieza supercrítica utilizando el aparato de este invento y CO₂ como fluido de extracción:

[0098 La siguiente tabla enumera las propiedades del aceite después del tratamiento:

Prueba	Valor	Prueba	Valor
Índice de Viscosidad D-2270	85	Viscosidad CST a 40°F D-445	31.38
Apariencia	Líquido transparente y amarillo brillante	Punto de Goteo, °F, D-97	<-10
Olor	Petróleo	% peso Azufre, D-4294	0.2802
Viscosidad SUS a 210°F, D-445	43.0	% peso ceniza, D-482	<0.001
Viscosidad SUS a 100°F, D445	154.1	Color, D-1500	1.5
Gravedad API a	31.8	Temperatura de inflamación real, COC D-92	400°F
Temperatura de inflamación, S.W. 101, °F	230+	Metales	0.10

Ejemplo 12

[0099] Este ejemplo ilustra la comparación del aceite usado antes y después de la limpieza supercrítica utilizando el aparato de este invento y CO₂ como fluido de extracción.

[0100] La siguiente tabla enumera las propiedades del aceite antes y después del tratamiento:

Especificación	Antes	Después	Diferencia	% de Diferencia	+/-
Ceniza	0.365	0.005	0.360	98.6	Disminución
Agua	6.32	0.03	6.29	99.5	Disminución
Viscosidad	24.47	2.904	21.566	88.1	Disminución
Destello	190	230	40	21	Aumento
Gravedad API	28.8	33.9	5.1	17.7	Aumento
Azufre	0.337	0.244	0.093	27.7	Disminución

Ejemplo 13

[0101] Este ejemplo ilustra la comparación del aceite usado antes y después de la limpieza supercrítica utilizando el aparato de este invento y CO₂ como fluido de extracción.

101

[0102] La siguiente tabla enumera las propiedades del aceite antes y después del tratamiento:

Especificación	Antes	Después	Diferencia	% de Diferencia	+/-
Ceniza	0.4	0.02	0.38	95	Disminución
Agua	6.4	0.4	6.0	93.75	Disminución
Destello	200+	200+	---	---	---
Azufre	0.3	0.3	---	---	---

Ejemplo 14

[0103] Este ejemplo ilustra la comparación del aceite usado antes y después de la limpieza supercrítica utilizando el aparato de este invento y CO₂ como fluido de extracción.

[0104] La siguiente tabla enumera las propiedades del aceite antes y después del tratamiento:

Parámetro	Método de Prueba	Límite de Detección	Antes	Después
Gravedad API a 60°F	D-287	---	28.2	29.7
Temperatura de inflamación, °F	S.W 1010	-10	BFO	380
Viscosidad CST a 40°C	D-445	1	24.37	35.63
Punto de Goteo, °F	D-97	-10	<-10	<-10
Azufre, % peso	D-4294	0.0001	0.3116	0.3019
Ceniza, % peso	D-482	0.001	0.315	0.004
Total Halógeno, PPM	D-808	1.0	617.2	10.6
PCBs, PPM	S.W. 8082	0.05	BDL	BDL
Agua por destilación, % Volumen	D-95	0.05	6.4	<0.05
Sedimento por Extracción, % peso	D-473	0.01	0.05	<0.01

Calor de Combustión, BTU/lb.	D-240	10	17.761	19.302
Calor de Combustión, BTU/gal	D-240	60	131.040	141.078
Residuo del Carbono de Ramsbottom, % peso	D-524	0.01	---	0.06

Metales Pesados PPM	Método	Límite de Detección	Antes	Después
Arsénico	EPA-6010	0.0012	BDL	BDL
Cadmio	EPA-6010	0.0015	0.113	0.014
Cromo	EPA-6010	0.0040	0.525	0.007
Plomo	EPA-6010	0.0140	9.693	0.338
Níquel	EPA-6010	0.0055	4.021	BDL
Sodio	EPA-6010	0.0010	66.277	1.823
Vanadio	EPA-6010	0.0020	0.030	0.015
Hierro	EPA-6010	0.0015	31.981	0.351

BDL - beyond detection limit (más allá del límite de detección); BFO-Blows flame out @200°F (Apaga la llama a 200°).

Recuperación, D-86	Destilación, °F	Recuperación, D-86	Destilación, °F
IBP	542	Recuperación del 70%	728
Recuperación del 5%	602	Recuperación del 80%	740
Recuperación del 10%	670	Recuperación del 90%	756
Recuperación del 20%	690	Recuperación del 95%	788
Recuperación del 30%	700	Punto final	796
Recuperación del 40%	708	Recuperación	98.0%
Recuperación del 50%	714	Residuo	1.5
Recuperación del 60%	718	Pérdida	0.5%

Ejemplo 15

[0105] Este ejemplo ilustra los datos analíticos para el aceite extraído de un fluido de perforación bajo limpieza

supercrítica utilizando el aparato de este invento y CO₂ como fluido de extracción.

[0106] La siguiente tabla enumera las propiedades del aceite recuperado del fluido de perforación:

Parámetro	Método de Prueba	Resultados
Gravedad API a 60°F	D-287	38.0
Temperatura de inflamación, PMCC °F	D-93	148
Viscosidad CST a 100°F	D-445	2.73
Punto de Goteo, °F	D-97	-5
Punto de Turbidez, °F	D-2500	10
Azufre, % peso	D-4294	0.0615
Ceniza, % peso	D-482	<0.001
Color	D-15	0.5
PCBs, PPM	S-W. 8082	BDL
Agua por destilación, % volumen	D-95	<0.05
Sedimento por Extracción, % peso	D-473	<0.01
Residuo de Carbono de Ramsbottom, % peso	D-524	0.06
Residuo de Carbono de Ramsbottom, % peso sobre 10% de residuo	D-524	0.20
Índice de Cetano	D-976	54.0
Recuento de Bacterias, Recuentos/mL	---	0
Metales Pesados PPM	Método	Antes
Arsénico	EPA-6010	BDL
Cadmio	EPA-6010	BDL
Cromo	EPA-6010	0.006
Plomo	EPA-6010	0.254
Níquel	EPA-6010	BDL
Sodio	EPA-6010	0.572
Vanadio	EPA-6010	BDL
Hierro	EPA-6010	0.039

104

BDL - beyond detection limit (más allá del límite de detección); BFO-Blows flame out @200°F (Apaga la llama a 200°); mismos límites de detección del Ejemplo 14.

Recuperación, D-86	Destilación, °F	Recuperación, D-86	Destilación, °F
IBP	354	Recuperación del 70%	578
Recuperación del 5%	396	Recuperación del 80%	600
Recuperación del 10%	408	Recuperación del 90%	636
Recuperación del 20%	438	Recuperación del 95%	674
Recuperación del 30%	460	Punto final	698
Recuperación del 40%	482		
Recuperación del 50%	528		
Recuperación del 60%	554		

Estabilidad Acelerada, F 21-61	Valor
Color Inicial	0.5
Color Final	1.0
Pad Rating (Papel Secante)	1

[0107] Todas las referencias que aquí se citan se incorporan por referencia. Mientras que este invento se ha descrito total y completamente, debe entenderse que, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, el invento se puede practicar en forma diferente de la específicamente descrita. Aún cuando el invento ha sido revelado con referencia a sus incorporaciones preferidas, al leer esta descripción quienes conocen la técnica pueden apreciar cambios y modificaciones

105

que se pueden realizar y que no se apartan del alcance y del espíritu del invento tal como se describe arriba y se reivindica a continuación.

LIMPIEZA DE MATERIALES QUE CONTIENEN HIDROCARBUROS CON SOLVENTES CRÍTICOS Y SUPERCRÍTICOS

REIVINDICACIONES

Reivindicamos lo siguiente:

1. Un proceso para limpiar un material que comprende el paso de:

poner en contacto un material con un fluido de extracción bajo condiciones de temperatura y de presión suficientes para mantener el fluido en su punto crítico o cerca a éste o por encima del mismo para producir un material limpio.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el fluido de extracción se selecciona de entre el grupo que comprende Xe, NH₃, aromáticos inferiores, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores alcanos inferiores, alquenos inferiores y mezclas o combinaciones de los mismos.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el fluido de extracción comprende una porción principal de CO_2 y una porción menor de un fluido secundario seleccionado de entre los grupos que consisten de Xe, NH_3 , aromáticos inferiores, óxido nitroso, agua, CO, H_2O , alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores y mezclas o combinaciones de los mismos.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el fluido de extracción es CO_2 .

5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el material es un fluido de perforación y el material limpio comprende un producto de hidrocarburo sustancialmente libre de contaminantes, un producto sólido sustancialmente libre de hidrocarburos y otros contaminantes, y un producto acuoso.

6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el material es un aceite usado y el material limpio comprende un aceite limpiado sustancialmente libre de agua y de contaminantes solubles en agua.

7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el aceite limpiado tiene un contenido inferior de azufre que aquel del aceite usado.

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el material es un combustible de hidrocarburo y el material limpio comprende un combustible limpiado que tiene un contenido de azufre inferior a aquel del combustible de hidrocarburo anterior a la limpieza.

9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el material es un suelo contaminado con hidrocarburo y el material limpio comprende un producto de hidrocarburo sustancialmente libre de sólidos, agua y contaminantes solubles en agua, un suelo limpiado sustancialmente libre de hidrocarburos y otros contaminantes, y un producto acuoso sustancialmente libre de hidrocarburo.

10. Un proceso para tratar fluidos de perforación que comprende el paso de:

poner en contacto un fluido de perforación con un fluido de extracción bajo condiciones de temperatura y de presión suficientes para mantener el solvente en su punto crítico o cerca al mismo o por encima de éste para producir un producto de hidrocarburo sustancialmente libre de contaminantes, un producto sólido sustancialmente libre de hidrocarburos y otros contaminantes, y un producto acuoso.

11. El proceso de la reivindicación 10, en donde el fluido de extracción se selecciona entre el grupo que consiste de Xe, NH₃, aromáticos inferiores, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores y mezclas o combinaciones de los mismos.

12. El proceso de la reivindicación 10, en donde el fluido de extracción comprende una porción principal de CO₂ y una porción menor de un fluido secundario seleccionado entre los grupos que consisten de Xe, NH₃, aromáticos inferiores, óxido nitroso, agua, CO, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores y mezclas o combinaciones de los mismos.

13. El proceso de la reivindicación 10, en donde el fluido de extracción es CO₂.

14. Un sólido del fluido de perforación limpiado que comprende un material sólido obtenido de cualquiera de los procesos de la reivindicación 10.

15. Una composición de hidrocarburos que comprende un material de hidrocarburos y aditivos de perforación obtenidos de cualquiera de los procesos de la reivindicación 10.

16. Una composición acuosa que comprende un material acuoso obtenido de cualquiera de los procesos de la reivindicación 10.

17. Un proceso para tratar aceite usado que comprende el paso de:

poner en contacto un aceite usado con un fluido de extracción bajo condiciones de temperatura y de presión suficientes para mantener el solvente en su punto crítico o cerca a éste o por encima de él, para producir un aceite limpiado sustancialmente libre de agua y de contaminantes solubles en agua.

18. El proceso de la reivindicación 17, en donde el fluido de extracción se selecciona entre el grupo que consiste de Xe, NH₃, aromáticos inferiores, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores y mezclas o combinaciones de los mismos.

19. El proceso de la reivindicación 17, en donde el fluido de extracción comprende una parte principal de CO₂ y una parte menor de un fluido secundario seleccionado entre los grupos que consisten de Xe, NH₃, aromáticos inferiores, óxido nitroso, agua, CO, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos

110
172

inferiores, alquenos inferiores y mezclas o combinaciones de los mismos.

20. El proceso de la reivindicación 17, en donde el fluido de extracción es CO₂.

21. Un proceso para tratar fluidos de perforación de combustibles de hidrocarburos que comprende el paso de:

poner en contacto un combustible de hidrocarburo con un fluido de extracción bajo condiciones de temperatura y de presión suficientes para mantener el solvente en su punto crítico o cerca a éste o por encima de él, para producir un combustible limpio que tenga un contenido de azufre inferior a aquel del combustible de hidrocarburo antes de la limpieza.

22. El proceso de la reivindicación 21, en donde el fluido de extracción se selecciona entre el grupo que consiste de Xe, NH₃, aromáticos inferiores, óxido nitroso, agua, CO, CO₂, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores y mezclas o combinaciones de los mismos.

23. El proceso de la reivindicación 21, en donde el fluido de extracción comprende una parte principal de CO₂ y una parte menor de un fluido secundario seleccionado entre los grupos que consisten de Xe, NH₃, aromáticos inferiores, óxido

HS 111

nitroso, agua, CO, H₂O, alcoholes inferiores, alcanos inferiores, alquenos inferiores y mezclas o combinaciones de los mismos.

24. El proceso de la reivindicación 21, en donde el fluido de extracción es CO₂.

María del Pilar Iglesias

Es traducción fiel y completa preparada por:

María del Pilar Iglesias
C. C. 41.339.183 de Bogotá
Intérprete Oficial según Resolución No. 819 de
9 de Abril de 1971 del Ministerio de Justicia

María del Pilar Iglesias, c.c. 41.339.183, Traductora e Intérprete Oficial por Resolución No. 819 de abril de 1971 expedida por el Ministerio de Justicia de la República de Colombia.

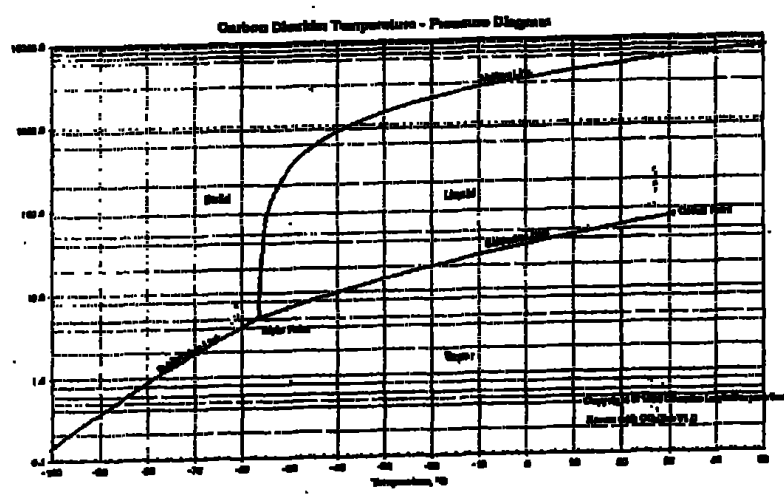
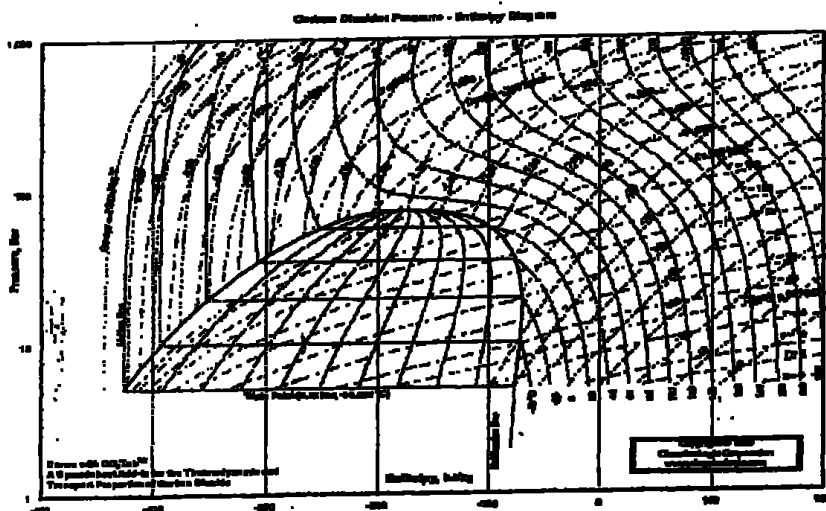


Fig.2



List Of Usable Super Critical Fluids (fig.3)

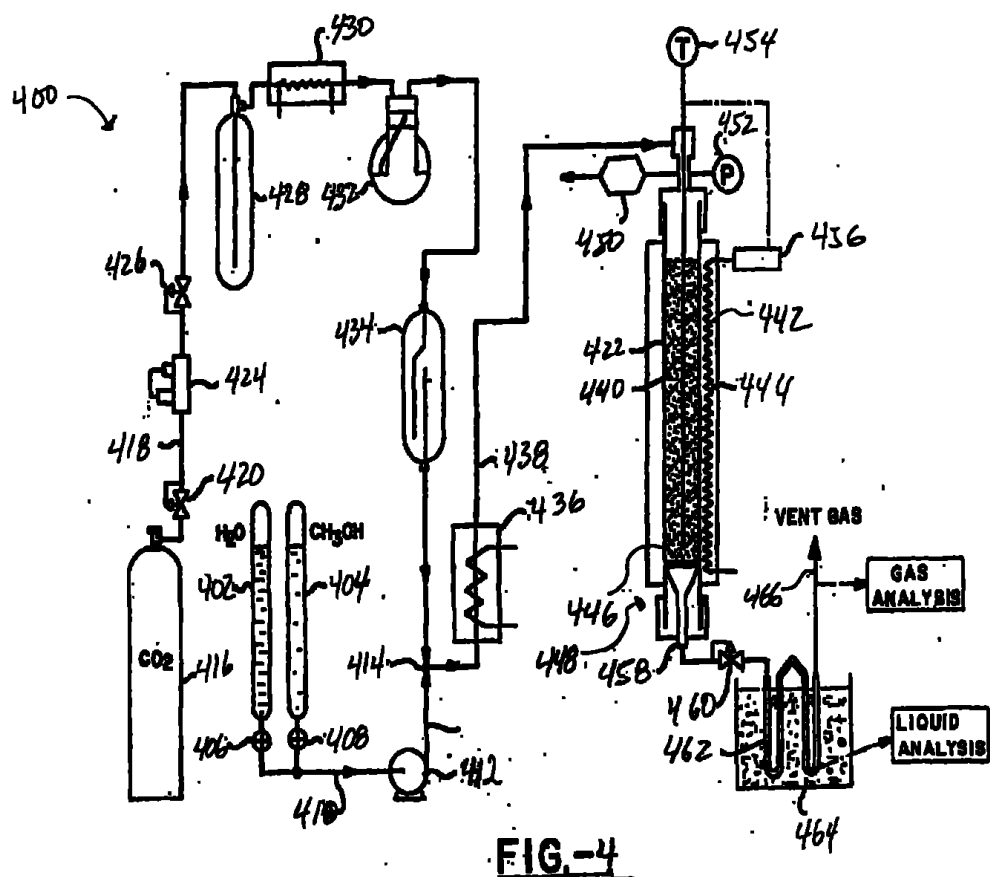
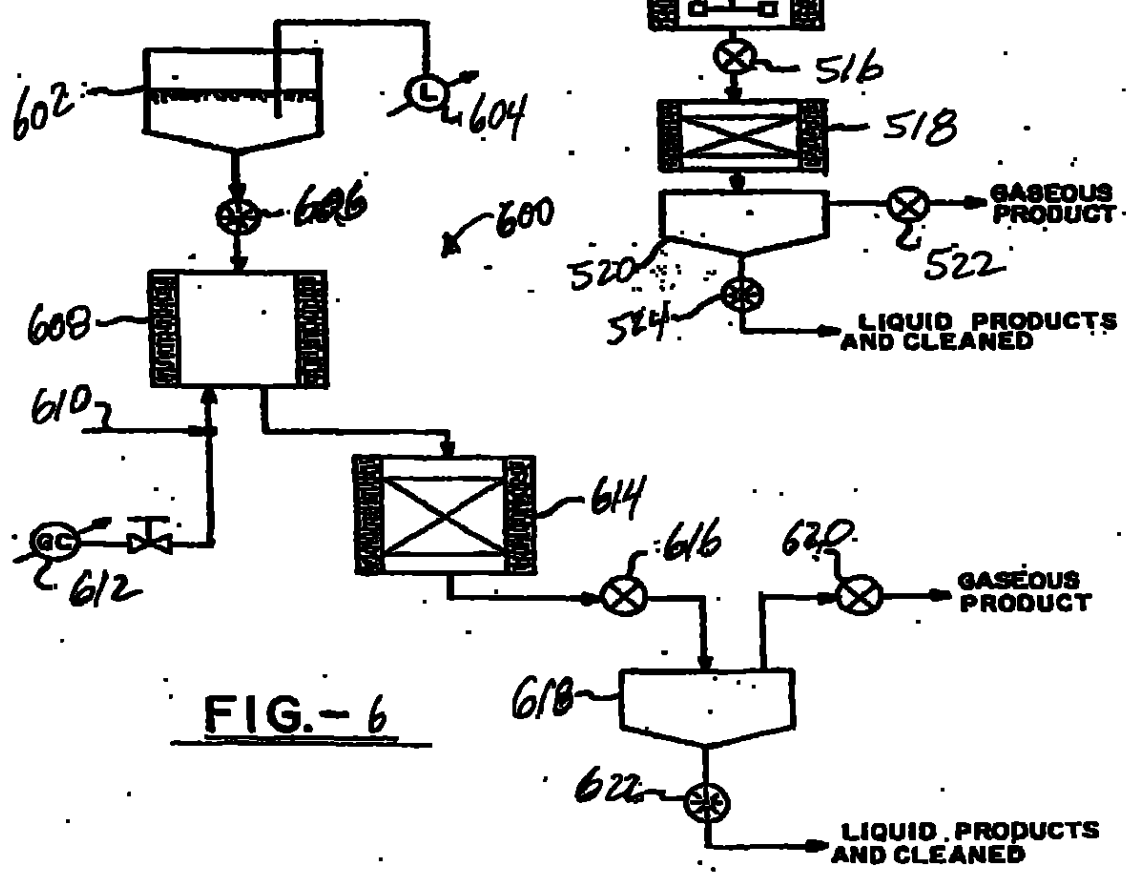
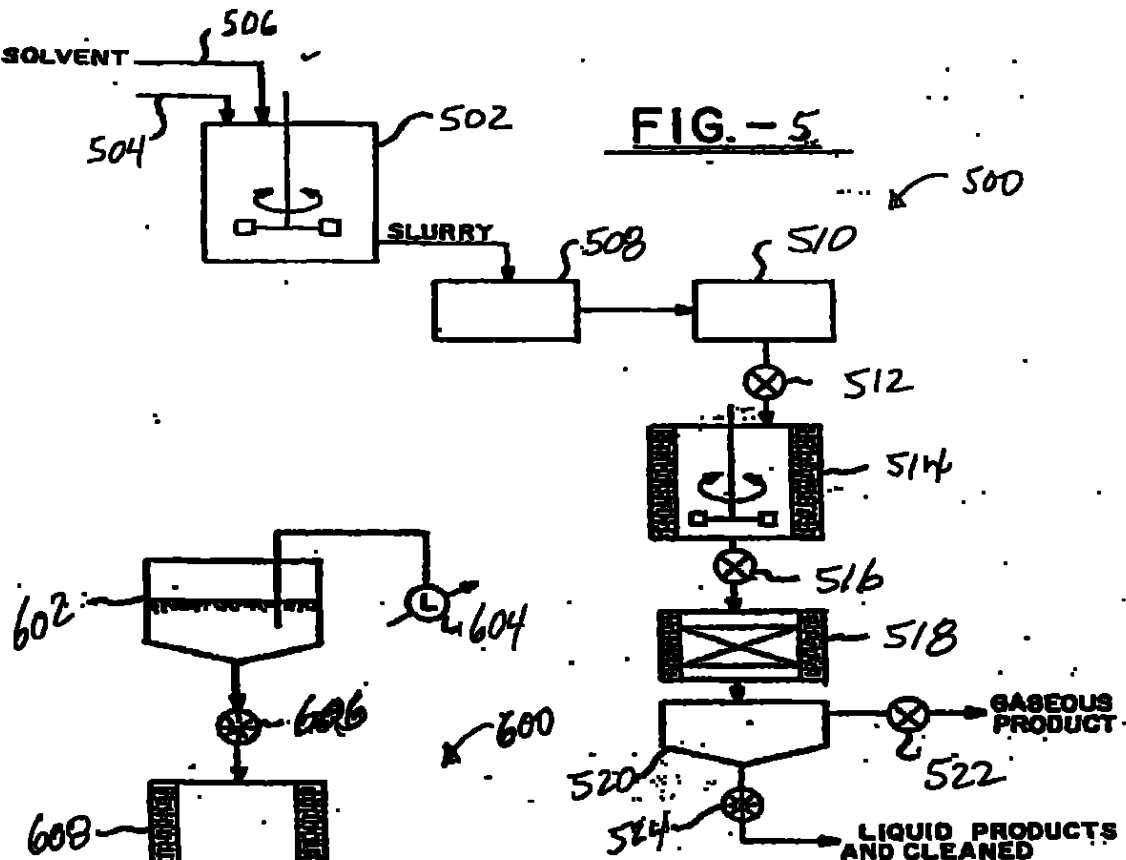


FIG. 4



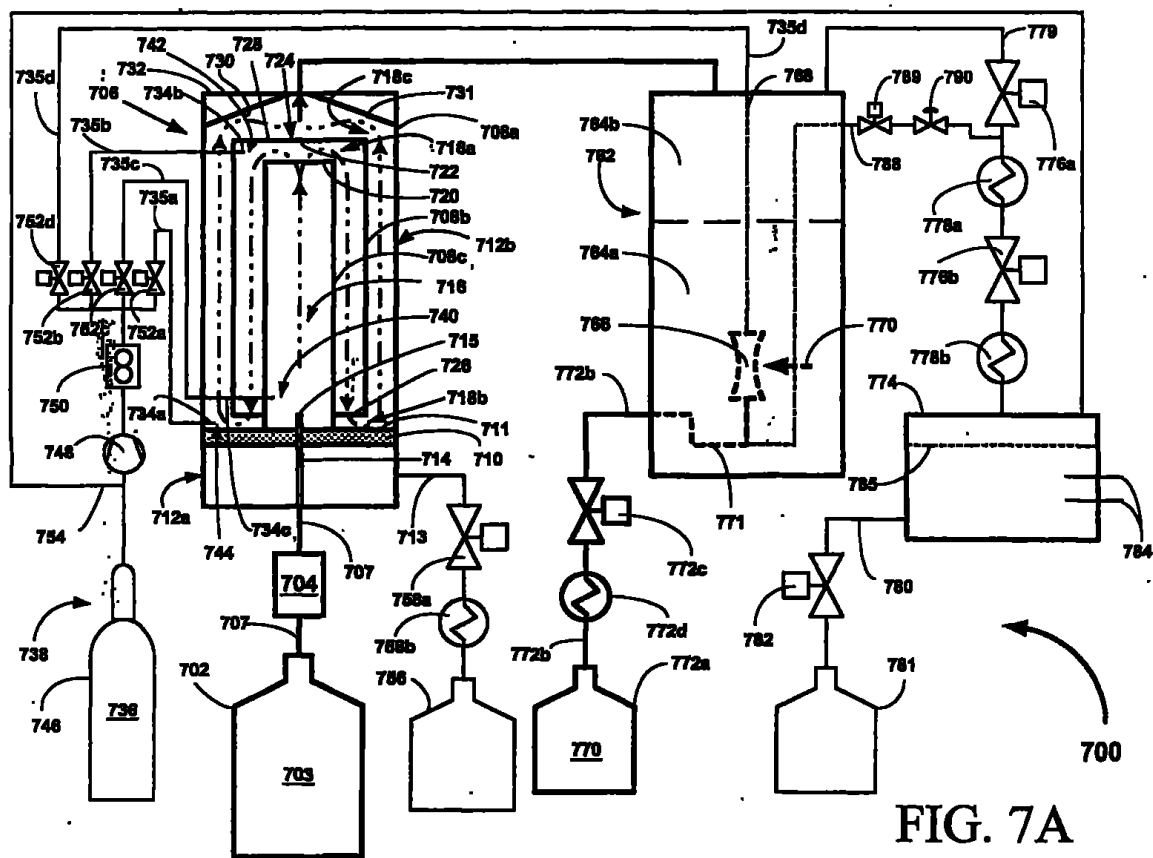


FIG. 7A

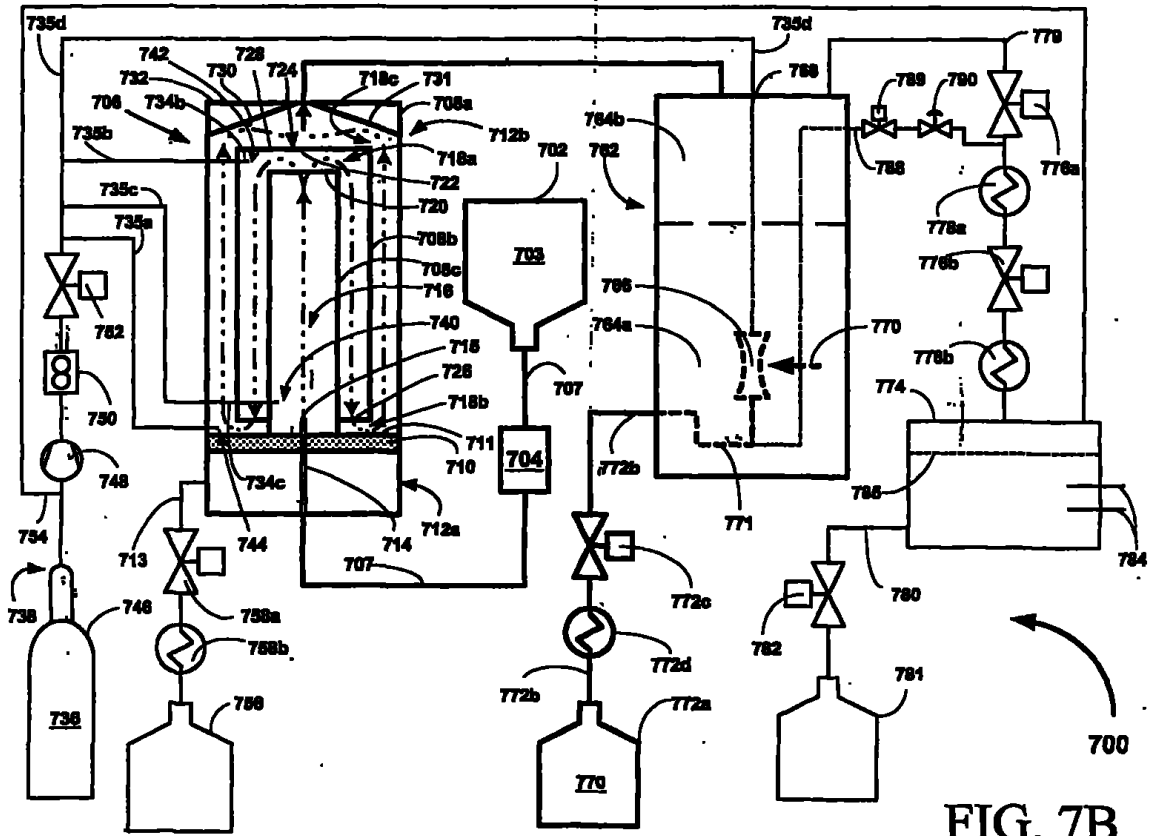


FIG. 7B

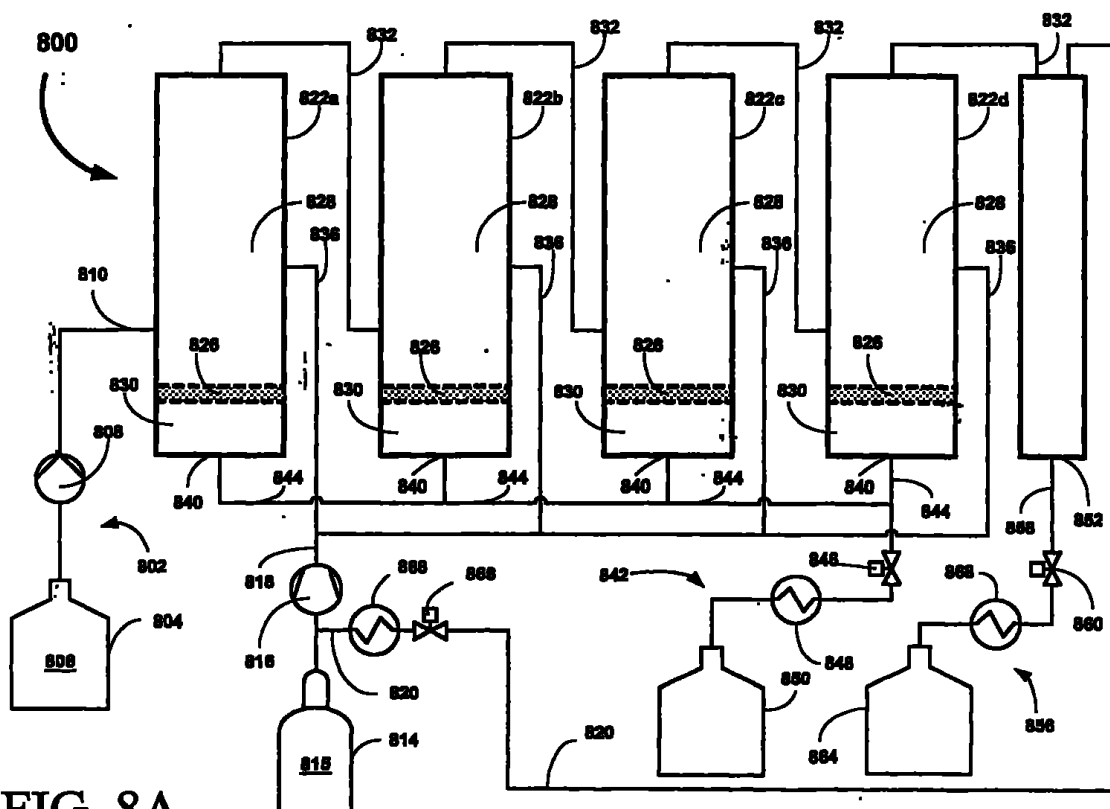


FIG. 8A

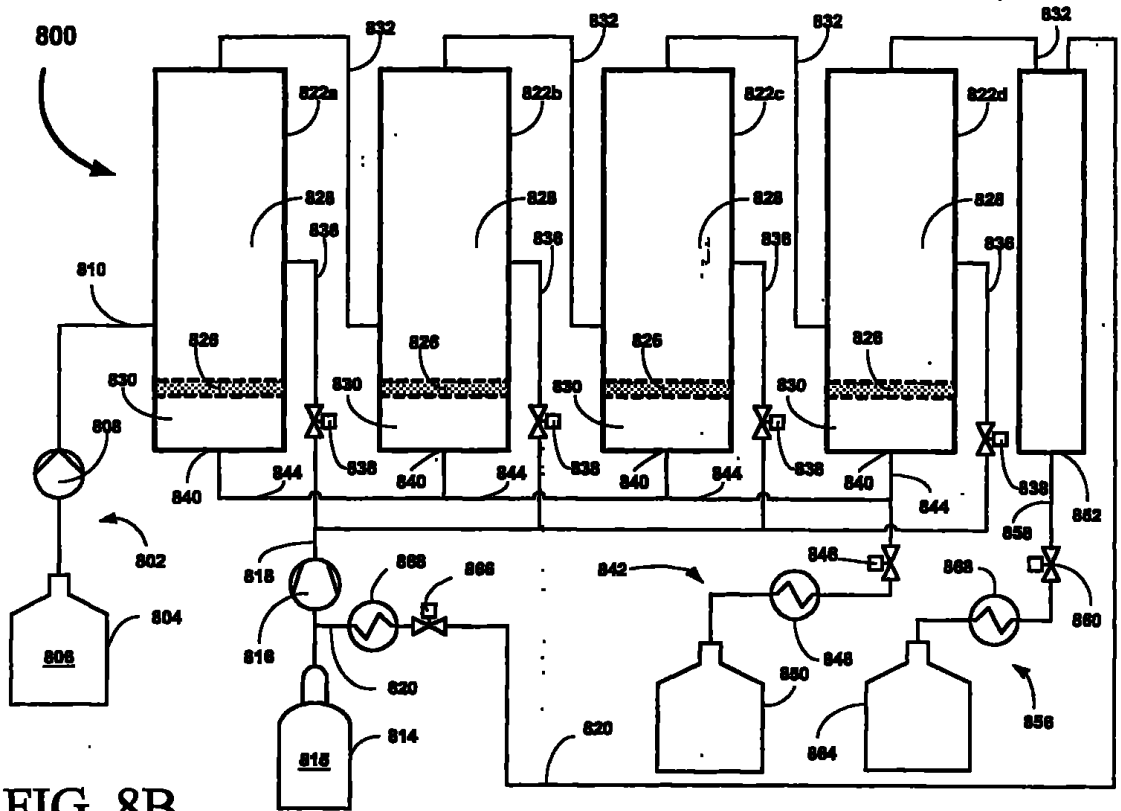


FIG. 8B

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
Indicacion de que se solicita la concesion de una patente	()	()
- Datos de Identificacion del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud	()	()
- Descripcion de la Invencion	()	()
Dibujos de ser estos pertinentes	()	()
Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicacion de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de Identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representacion grafica y fotografica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicacion de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
- Datos de Identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud	()	()
Representacion grafica del esquema de trazado	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable *Andrea Rose*

Fecha

125.
172

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064233 A1

(51) International Patent Classification²: B01D 11/04,
11/02, C10G 1/04, E21B 21/06, A62D 3/00, C10G 1/00

(21) International Application Number: PCT/US02/02817

(22) International Filing Date: 31 January 2002 (31.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/265,825 1 February 2001 (01.02.2001) US

(71) Applicant: LOBO LIQUIDS, LLC [US/US]; 18937 Aldine-Westfield Rd., Houston, TX 77073 (US).

(72) Inventors: TUNNICLIFFE, Ian; Cotadale, Watling St.
North, Church Stretton, Shropshire SY6 7AR (GB). MEE
JOY, Raymond; 18511 Brackenfield Drive, Spring, TX
77388 (US).

(74) Agent: STROZIER, Robert, W.; 2925 Briarpark Drive,
Suite 930, Houston, TX 77042 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GT, HK,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
European patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report
before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/064233 A1

(54) Title: CLEANING OF HYDROCARBON-CONTAINING MATERIALS WITH CRITICAL AND SUPERCRITICAL SOLVENTS

(57) Abstract: A method for cleaning materials containing solids and/or liquids is disclosed which involves contacting the materials with an extracting fluid including Xe, NH₃, lower aromatics, nitrous oxide, water, CO, CO₂, H₂O, lower alcohols, lower alkanes, lower alkenes, or mixtures or combinations thereof under conditions of temperature and pressure sufficient to maintain the fluid at, near or above its critical point and to products derived therefrom.



13

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
ALVARO CORREA
Apoderado
LOBO LIQUIDS, LLC

Oficio N° 07947

ASUNTO:	Radicación N°	03-65859
	Solicitud Internacional	PCT/US2002/2817
	Fecha inicio fase nacional	01/09/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- ☐ La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsecuentes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 12.09.2003.